

Hochauflösende Fourier-Transform- Infrarot-Spektroskopie an Molekularstrahlen von Ketten- und Ringmolekülen

Die Rotations-Schwingungsspektren
des Cyanofulminats (NCCNO), des Oxetans ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)
und des Kohlensuboxides (OC_5O) im mittleren Infrarot

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

der Justus-Liebig-Universität Gießen

Fachbereich 08 (Biologie, Chemie und Geowissenschaften)

vorgelegt von

DIPLOM-CHEMIKER

RALF PETRY

Physikalisch-Chemisches Institut der Justus-Liebig-Universität
Gießen, 2000

D26

Dekan:

Prof. Dr. Rainer Renkawitz

I. Berichterstatter:

Prof. Dr. Manfred Winnewisser

II. Berichterstatter:

Prof. Dr. Günther Maier

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Themenstellung und Motivation	5
1.1.1	Apparativer Beitrag der vorliegenden Arbeit	6
1.1.2	Spektroskopischer Beitrag der vorliegenden Arbeit	6
1.2	Literaturverzeichnis	9
2	Fourier-Transform-Spektroskopie im infraroten Spektralbereich	15
2.1	Die Entstehung des Interferogramms	15
2.1.1	Das <i>Michelson</i> -Interferometer	15
2.1.2	Berechnung des Spektrums aus dem Interferogramm	18
2.1.3	Die Entstehung der instrumentellen Linienform	19
2.1.4	Apodisierung und Selbstapodisierung	21
2.2	Die Diskrete Fourier-Transformation (DFT)	24
2.2.1	Digitalisierung und Aliasing	24
2.2.2	Der Picket-Fence (Lattenzaun)-Effekt und Zerofilling	25
2.3	Die Phasenkorrektur	26
2.4	Vorteile der FTIR-Spektroskopie	27
2.5	Das hochauflösende FT-Spektrometer Bruker IFS 120 HR	28
2.6	Literaturverzeichnis	30
3	Aspekte der Spektroskopie an kalten Molekülen in der Gasphase	33
3.1	Kühlbare Absorptionszellen	34
3.2	Die Stoßkühlungs- und Hüllstromtechnik	35
3.3	Grundlagen der Molekularstrahltechnik	36
3.3.1	Einfluß der Verwendung verschiedener Düsentypen auf den Molekülstrahl	42
3.3.2	Die Verwendung von inerten Trägergasen zur Expansion	44
3.3.3	Die Entwicklung der Spektroskopie von Molekülstrahlen	44
3.4	Literaturverzeichnis	46
4	Eine Mehrfachreflexionsanordnung für die FTIR-Jet-Spektroskopie	51
4.1	Entwicklung der FTIR-Spektroskopie von Molekülstrahlen	51
4.2	Das Empfindlichkeitsproblem der FTIR-Jet-Spektroskopie	52
4.2.1	Apparativer Aufbau der Molekülstrahlanlage	56
4.2.2	Die sphärische Mehrfachreflexionsoptik	58
4.2.2.1	Die Justage der Mehrfachreflexionsoptik	65
4.2.2.2	Bestimmung der Empfindlichkeitssteigerung durch die Mehrfach- reflexionsoptik	69

4.2.2.3	Diagnostische Testmessungen zur Optimierung der experimentellen Bedingungen	75
4.2.2.4	Bau und Erprobung einer heizbaren Kapillardüse	84
4.3	Literaturverzeichnis	87
5	Hochauflösende Rotations-Vibrations-Spektroskopie am Cyanofulminat	91
5.1	Theorie der Molekülspektren eines linearen Moleküls	91
5.1.1	Der Hamilton-Operator eines linearen Moleküls	92
5.1.2	Die Entwicklung des Hamiltonoperators	95
5.1.3	Korrektur der Eigenwerte eines linearen Moleküls: Der effektive Hamiltonoperator von YAMADA, BIRSS und ALIEV	98
5.1.4	Resonanzen beim linearen Molekül	100
5.1.5	Die Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten	102
5.2	Gängige quantenchemische <i>ab initio</i> -Berechnungen	104
5.2.1	Das Hartree-Fock-Verfahren (HF)	105
5.2.2	Störungsrechnungen <i>n</i> -ter Ordnung nach Møller-Plesset (MP <i>n</i>)	106
5.2.3	Die Dichtefunktionalberechnungen	107
5.2.4	Konfigurationswechselwirkung (CI)- und Coupled-Cluster (CC)-Berechnungen	107
5.2.5	Die Basissätze	108
5.3	Überblick über bisherige Arbeiten am Cyanofulminat	109
5.3.1	Spektroskopische und theoretische Untersuchungen	109
5.4	Präparation des Pyrolysevorläufers	114
5.5	Messung des FTIR-Spektrums von NCCNO im mittleren Infrarot	114
5.5.1	Durchführung der Messungen des MIR-Spektrums von NCCNO in der 3 m-Absorptionszelle	115
5.5.2	Durchführung der Messungen des MIR-Spektrums eines NCCNO-Molekülstrahles	119
5.6	Zuordnung der Rotations-Vibrations-Übergänge	121
5.7	Analyse des Bandensystems der NO-Streckschwingung ν_3	124
5.7.1	Das $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ -Resonanzsystem von NCCNO	133
5.7.2	Das $(\nu_3 + 2\nu_7)/(2\nu_4 + 2\nu_7)$ -Resonanzsystem von NCCNO	141
5.8	Die Bandensysteme der NC- und CN-Streckschwingungen ν_2 und ν_1	145
5.9	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	155
5.10	Literaturverzeichnis	158
6	Rotations-Vibrations-Spektroskopie am Oxetan-Molekül	161
6.1	Theorie der Molekülspektren eines asymmetrischen Kreisels	162
6.1.1	Der symmetrische Kreisell	162
6.1.2	Qualitative Beschreibung des asymmetrischen Kreisels	162
6.1.3	Die Näherung nach RAY	164
6.1.4	Die Reduktion nach WANG	165
6.1.5	Zentrifugalverzerrung im asymmetrischen Kreisell	166
6.1.6	Die Symmetrieeigenschaften der Gesamtwellenfunktionen des Oxetans	168
6.1.6.1	Symmetrieklassifizierung der Gesamtwellenfunktion	170
6.1.6.2	Symmetrieklassifizierung der Kernspinwellenfunktion	170
6.1.6.3	Symmetrieklassifizierung der Rotationswellenfunktion	172
6.1.6.4	Symmetrieklassifizierung der Ring-Puckering-Schwingung	172

6.1.6.5	Ableitung der Auswahlregeln für die Oxetan-Spektren	173
6.2	Bisherige spektroskopische und theoretische Arbeiten am Oxetan	175
6.3	Messung des FTIR-Spektrums von Oxetan im mittleren Infrarot	181
6.4	Zuordnung der Rotations-Vibrationsübergänge	183
6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	200
6.6	Literaturverzeichnis	201
7	Rotations-Vibrations-Spektroskopie an OC₅O	205
7.1	Überblick über bisherige Arbeiten an OC ₅ O	205
7.2	Präparation des Pyrolysevorläufers	208
7.3	Messung des FTIR-Spektrums von OC ₅ O im mittleren Infrarot	209
7.3.1	Messung des MIR-Spektrums von OC ₅ O in der 3 m-Absorptionszelle . . .	210
7.3.2	Messung des MIR-Spektrums eines OC ₅ O-Molekularstrahles	211
7.4	Zuordnung der Rotations-Vibrationsübergänge	213
7.5	Zusammenfassung und Ausblick	219
7.6	Literaturverzeichnis	226
8	Versuche zur Charakterisierung anderer Moleküle mit besonderer Dynamik	229
8.1	Das Propadienon	229
8.2	Das Diisocyanat	232
8.3	Weitere untersuchte Moleküle	234
8.4	Literaturverzeichnis	234
9	Zusammenfassung und Ausblick	237
Anhang		241
A Danksagung		243
B Lebenslauf		245
C Experimentelle Daten zu Kapitel 4		247
D Experimentelle Daten zu Kapitel 5		251
E Experimentelle Daten zu Kapitel 6		289
F Experimentelle Daten zu Kapitel 7		299
G Veröffentlichungen		305
G.1	Tagungsbeiträge	305

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	Das Oxetan-Molekül I.	3
2.1	Schematischer Aufbau eines <i>Michelson</i> -Interferometers.	16
2.2	Das Interferogramm einer polychromatischen Strahlungsquelle.	17
2.3	Fourier-Transformations-Paare.	20
2.4	Die sinc-Funktion als Linienform.	21
2.5	Eine Übersicht verschiedener Apodisierungsfunktionen.	22
2.6	Die Selbstapodisierung.	23
2.7	Darstellung des Picket-Fence- und Zerofilling-Effektes.	25
2.8	Aufbau des FTIR-Spektrometers mit externer Absorptionszelle	29
2.9	Blockschaltbild des Bruker IFS 120 HR Spektrometers.	30
3.1	Darstellung der Temperaturregelung der 3m-Absorptionszelle	35
3.2	Prinzip des <i>Collisional Cooling</i>	36
3.3	Verschiedene Molekülstrahltypen	38
4.1	Strahlengang der Mehrfachreflexionsanordnung von GOUGH und MILLER.	53
4.2	Optischer Strahlengang in der Molekularstrahlapparatur.	57
4.3	Strahlengang in der Mehrfachreflexionsanordnung aus sphärischen Spiegeln.	59
4.4	Eingangs- und Ausgangsstrahlen eines optischen Systems.	60
4.5	Translation eines Strahlenbündels.	61
4.6	Lichtausbreitung in der Mehrfachreflexionsanordnung aus zwei sphärischen Spiegeln für fünf Durchgänge.	64
4.7	Dimensionierung der verwendeten sphärischen Spiegel.	66
4.8	Die in der Detektorkammer erzeugte Abbildung der Mehrfachreflexionsoptik.	66
4.9	Bild der gesamten Molekularstrahlapparatur.	68
4.10	Bild der Expansionskammer.	68
4.11	Vergrößertes Bild der Expansionskammer.	69
4.12	Der Raumwinkelanteil Ω_1/Ω_2 als Maß für die transmittierte Intensität nach der ersten Reflexion.	70
4.13	Ausschnitt aus dem CO ₂ -Jet-Spektrum mit und ohne Vielfachreflexionsoptik.	73
4.14	Linienprofile von ¹³ CO ₂ mit Loch- und Schlitzdüse.	76
4.15	<i>Boltzmann</i> -Plot der Übergänge (001) – (000), P(2)–P(12) und R(0)–R(14), von ¹³ CO ₂	78
4.16	Definition der Düsenposition.	78
4.17	Die Rotationstemperatur von ¹³ CO ₂ als Funktion des Abstandes x	80
4.18	Die Absorbanz von P(10) bis R(10) von ¹³ CO ₂ als Funktion des Abstandes x	80
4.19	Die Rotationstemperatur von ¹³ CO ₂ als Funktion des Abstandes y	81
4.20	Die Absorbanz von P(10) bis R(10) von ¹³ CO ₂ als Funktion des Abstandes y	81

4.21	Die Rotationstemperatur von $^{13}\text{CO}_2$ als Funktion des Abstandes z	82
4.22	Die Absorbanz von P(10) bis R(10) von $^{13}\text{CO}_2$ als Funktion des Abstandes z . . .	82
4.23	Die Rotationstemperatur von N_2O in Abhängigkeit des Argondruckes.	83
4.24	Schematische Darstellung der Pyrolysedüse.	85
4.25	Darstellung der N_2O -Rotationstemperatur in Abhängigkeit der Düsentemperatur. .	86
5.1	Das raum- und das molekülfeste Koordinatensystem	93
5.2	Kopplung der Normalschwingungen in einem rotierenden Molekül.	103
5.3	Fortrat-Diagramm von NCCNO im Schwingungszustand ($2\nu_7$).	112
5.4	Angepaßte Potentialfunktion für die CCN-Knickschwingung ν_7 von NCCNO. . .	113
5.5	Transmissionsspektrum von NCCNO zwischen 2050 cm^{-1} und 2450 cm^{-1}	116
5.6	Transmissionsspektrum von NCCNO zwischen 1400 cm^{-1} und 1500 cm^{-1}	117
5.7	Schematische Darstellung der NCCNO-Pyrolyseapparatur.	119
5.8	Jet-Spektrum von $^{13}\text{CO}_2$. Expansion von CO_2 durch Kapillar- und Lochdüse. . .	121
5.9	Die bis zu dieser Arbeit analysierten Normalschwingungen des NCCNO-Moleküls. .	122
5.10	Loomis-Wood-Diagramm des ν_1 -Bandensystems von NCCNO.	123
5.11	Ausschnitte aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 von NCCNO. .	125
5.12	Vergrößerter Ausschnitt aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 von NCCNO I.	126
5.13	Vergrößerter Ausschnitt aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 von NCCNO II.	127
5.14	Vergrößerter Ausschnitt aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 von NCCNO III.	128
5.15	Ausschnitt der $2\nu_4$ -Bande von NCCNO.	129
5.16	Differenzen $\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc}$ der zweifach angeregten CC-Streckschwingung $2\nu_4$	130
5.17	Übergänge im Bandensystem der NO-Streckschwingung von NCCNO.	131
5.18	Das Termwerteschema von NCCNO zwischen 1400 cm^{-1} und 1700 cm^{-1}	132
5.19	Einfluß einer Resonanz auf die Rotations-Vibrationstermwerte $T(J)$	134
5.20	Berechnete reduzierte Termwerte der $(\nu_3 + \nu_7)^{1e}$ und $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e}$ Rotations- Vibrations-Niveaus von NCCNO nach Modell 1 und Modell 3.	135
5.21	Einige Rotations-Schwingungsübergänge von (ν_7) in die gestörten Zustände $(\nu_3 +$ $\nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO.	136
5.22	Differenzen $\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc}$ für das Resonanzpaar $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO. .	137
5.23	Effekt der <i>Fermi</i> -Resonanz auf die Vibrationstermwerte der Kombinationszustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO.	139
5.24	Berechnetes Fortrat-Diagramm der Kombinationszustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO.	140
5.25	Berechnete reduzierte Termwerte der $(\nu_3 + 2\nu_7)^{0e,2e,2f_-}$ und $(2\nu_4 + 2\nu_7)^{0e,2e,2f_-}$ Subzustände von NCCNO nach Modell 1 und Modell 3.	142
5.26	Energiedifferenzen der $l_7 = 2/l_7 = 0$ -Subzustände der Schwingungszustände $(\nu_3 +$ $2\nu_7)$, $(2\nu_4 + 2\nu_7)$ und $(2\nu_7)$ des NCCNO-Moleküls.	143
5.27	Ausschnitt aus dem Bandensystem der NC-Streckschwingung ν_2 von NCCNO. . .	144
5.28	Vergrößerter Ausschnitt des NC-Streckschwingungsbandensystems ν_2 von NCCNO. .	146
5.29	Ausschnitt aus dem P-Zweig der NC-Streckschwingungsbande ν_2 von NCCNO. . .	147
5.30	Ausschnitt aus dem Bandensystem der CN-Streckschwingung ν_1 von NCCNO. . .	148
5.31	Ausschnitt aus der CN-Streckschwingungsbande ν_1 von NCCNO.	149
5.32	Ausschnitt aus dem P-Zweig der CN-Streckschwingungsbande ν_1 von NCCNO. . .	150
5.33	Die Bande $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$ von NCCNO.	151

5.34	Vergrößerter Ausschnitt der Bande $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$ von NCCNO.	152
5.35	Energiedifferenzen der $l_7 = 2/l_7 = 0$ Subzustände der Schwingungszustände $(\nu_1 + 2\nu_7)$ und $(2\nu_7)$ des NCCNO-Moleküls.	154
5.36	Oberton-Übergänge $\{\nu_1 + (n + 1)\nu_7\} - (n\nu_7)$ mit $\Delta l_7 = \pm 1$ von NCCNO.	155
5.37	Die Normalschwingungen des NCCNO-Moleküls.	156
5.38	Das zur Zeit bekannte Vibrationstermschema des NCCNO-Moleküls.	157
6.1	Das Oxetan-Molekül II.	161
6.2	Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisel.	163
6.3	Numerierung der Atome des Oxetans.	170
6.4	Die Ring-Puckering-Schwingung des Oxetans.	172
6.5	Definition der Ring-Puckering-Koordinate des Oxetan-Moleküls.	176
6.6	Raumtemperatur-Spektrum des Oxetans zwischen $2\,750\text{ cm}^{-1}$ und $3\,150\text{ cm}^{-1}$	181
6.7	Jet-Spektrum von Oxetan.	184
6.8	Ausschnitt der Bande $(\nu_{14}) - (GS)$ von Oxetan.	185
6.9	Ausschnitt der Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan.	186
6.10	Ausschnitt aus dem P-Zweig der Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan.	188
6.11	Vergrößerter Ausschnitt des P-Zweiges der Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan.	189
6.12	Ausschnitt der Banden $(\nu_{19}) - (GS)$ und $(\nu_{20}) - (GS)$ von Oxetan.	190
6.13	Ausschnitt aus dem Bereich der Q-Zweige der Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan.	192
6.14	Jet-Spektrum der $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ -Bande von Oxetan.	193
6.15	Das Loomis-Wood-Diagramm des P-Zweiges der $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ -Bande von Oxetan.	194
6.16	Zugeordnete Rotations-Puckering-Schwingungsübergänge im Bereich der Q-Zweige des Überganges $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan.	196
6.17	Berechnetes Fortrat-Diagramm der Q-Zweige des Überganges $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan.	197
6.18	Berechnetes Fortrat-Diagramm der Q-Zweige des Überganges $(\nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan.	198
6.19	P-Zweig-Übergänge $J = 9 \leftarrow J = 10$ der Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan	199
7.1	Darstellung und Reaktionen von OC_5O	206
7.2	Spektrum der Pyrolyse-Produkte des OC_5O -Vorläufers.	212
7.3	Schematische Darstellung der OC_5O -Pyrolyseapparatur.	213
7.4	Jet-Spektrum von OC_5O	214
7.5	Vergleich der ν_4 -Bande von OC_5O bei Raumtemperatur und unter den Bedingungen einer Überschall-expansion.	215
7.6	Vergrößerter Ausschnitt des R-Zweiges der ν_4 -Bande von OC_5O	216
7.7	Loomis-Wood-Diagramm des ν_4 -Bandensystems eines OC_5O Molekularstrahles.	217
7.8	Loomis-Wood-Diagramm des ν_4 -Bandensystems des Raumtemperatur-Spektrums von OC_5O	219
7.9	Ausschnitt aus dem ν_5 -Bandensystem von OC_5O	220
7.10	Ausschnitt aus dem P-Zweig der ν_5 -Bande von OC_5O	221
7.11	Vergrößerter Ausschnitt des P-Zweiges der ν_5 -Bande von OC_5O	222
7.12	Einige Normalschwingungen des OC_5O -Moleküls.	224
7.13	Einige Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Elektronenkonfiguration des OC_3O -Moleküls.	225
7.14	Die zweifach entarteten π -Orbitale des OC_5O -Moleküls.	226

8.1	Das Bandensystem der intensivsten Streckschwingung ν_3 von Propadienon. . . .	231
8.2	Transmissionsspektrum der Pyrolyseprodukte von Azidoformylisocyanat.	233

TABELLENVERZEICHNIS

1.1	Die bisher bekannten Heterokumulene.	2
1.2	Knickschwingungstermwerte G_v und Barrieren einiger Ketten- und Ringverbindungen.	4
2.1	Einteilung des Infraroten Spektralbereiches (IR).	15
4.1	Die erlaubten d/f -Werte der Mehrfachreflexionsanordnung aus zwei sphärischen Spiegeln.	63
4.2	Berechnete Spiegelabstände d und Abbildungsdurchmesser ϕ für die sphärische Vielfachreflexionsoptik.	65
4.3	Berechnete Spiegelabstände d und Abstandsänderungen Δd für die Vielfachreflexionsoptik.	67
4.4	Radien der Abbildungen auf den Spiegeloberflächen r_{n_M} und berechnete Anteile der Transmission nach jeder Reflexion f_{n_M}	71
4.5	Meßparameter der CO ₂ -Jet-Messungen zur Bestimmung eines experimentellen Verstärkungsfaktors.	73
4.6	Die Linienpositionen $\tilde{\nu}$, die maximale und die integrale Napier-Absorbanz zur Bestimmung der experimentellen Verstärkungsfaktoren G_H und G_F	74
4.7	Transmissionsdateien der verschiedenen Testmessungen an CO ₂ und N ₂ O.	75
4.8	Meßparameter der Testmessungen mit CO ₂	79
5.1	Der Rotations-Vibrations-Hamilton-Operators nach der Größenordnung L	96
5.2	Die Koordinatenachsen x, y, z und die Hauptträgheitsachsen a, b und c	97
5.3	Korrelationskonsistente polarisierte Basissätze für die Elemente der zweiten Periode.	109
5.4	Experimentelle und berechnete Bandenlagen von NCCNO	110
5.5	Ermittelte spektroskopische Konstanten von NCCNO für den Schwingungsgrundzustand (GS) und die Zustände (ν_4) , $(\nu_5 + \nu_6)$, (ν_6) und $(\nu_6 + \nu_7)$	110
5.6	Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten von NCCNO-Isotopomeren.	111
5.7	Experimentelle und berechnete Kernabstände des NCCNO-Moleküls.	111
5.8	Meßparameter zur Aufnahme der NCCNO Infrarot-Spektren	118
5.9	Parameter zur Kalibration der Transmissionsfiles ZTJETBGS.1 und ZTJETBDS.1	118
5.10	Parameter zur Kalibration der Transmissionsfiles ZTJETBBS.1 und ZTJETADF.1	120
5.11	Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Niveaus der Knickschwingung ν_7 von NCCNO.	123
5.12	Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Zustände der Streckschwingungen ν_3 und ν_4 von NCCNO.	130
5.13	Effektive Konstanten für den Schwingungsgrundzustand und die Schwingungszustände (ν_7) und $(2\nu_7)$ von NCCNO.	137

5.14	Berechnete effektive Konstanten für die Kombinationszustände ($\nu_3 + \nu_7$) und ($2\nu_4 + \nu_7$) von NCCNO.	139
5.15	Rotationskonstanten B_v des NCCNO-Moleküls in verschiedenen Schwingungszuständen.	141
5.16	Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Subzustände der Streckschwingungen ν_3 und ν_4 von NCCNO.	143
5.17	Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Subzustände der Streckschwingungen ν_1 und ν_2 von NCCNO.	153
5.18	Zentren der zugeordneten ν_1 -Subbanden im Vergleich zu den von LICHAU ermittelten ν_7 -Subbandenzentren von NCCNO.	154
6.1	Die Koeffizienten F , G und H des reduzierten Hamilton-Operator \hat{H}_k in Abhängigkeit der Wahl der Achsen.	165
6.2	Charakteren-Tafel der MS-Gruppe $\mathbf{C}_{2v}(\mathbf{M})$ von Oxetan.	169
6.3	Invariante Kernspinverteilungen der Protonen in α -Position im Oxetan.	171
6.4	Symmetrioperationen und äquivalente Rotationen der $\mathbf{C}_{2v}(\mathbf{M})$ -Gruppe.	172
6.5	Die aus der Symmetrieregeln des asymmetrischen Kreises resultierende Symmetrierassen der Rotationswellenfunktionen.	172
6.6	Auswahlregeln für Rotations-Vibrationsübergänge des Oxetan-Moleküls.	174
6.7	Auswahlregeln für Rotations-Puckering-Vibrationsübergänge im Oxetan	174
6.8	Spin-Statistik des Oxetans.	175
6.9	Die berechneten Termwerte der Schwingungsmoden von Oxetan.	177
6.10	Bandenpositionen der Ring-Puckering-Übergänge des Oxetans und einiger Isotopomere von Oxetan.	178
6.11	IR-Banden von Oxetan im CH-Streckschwingungsbereich.	178
6.12	Rotationskonstanten von Oxetan als Funktion der Ring-Puckering-Quantenzahl.	179
6.13	Die Strukturparameter des Oxetan-Moleküls.	179
6.14	Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die beiden ersten angeregten Puckering-Zustände von Oxetan.	180
6.15	Instrumentelle Parameter zur Aufnahme der Infrarot-Spektren von Oxetan	182
6.16	Parameter zur Kalibration der Transmissionsfiles ZTJETAIS.1 und ZTJETALS.1	183
6.17	Ermittelte Bandenlagen von Oxetan im CH-Streckschwingungsbereich.	187
6.18	Peaklisten der $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ -Bande von Oxetan.	191
6.19	Ermittelte spektroskopische Konstanten für den Kombinationszustand $(\nu_8 + \nu_{rp})$ von Oxetan.	195
6.20	Ermittelte Asymmetrieaufspaltungen bei den P-Zweig-Übergängen $J = 9 \leftarrow 10$ von Oxetan.	200
7.1	Lage der Fundamentalbanden von OC_5O	207
7.2	Berechnete effektive Konstanten für den Grundzustand (GS) und den (ν_4) -Zustand von OC_5O	207
7.3	Berechnete Bindungslängen und Schwingungswellenzahlen von OC_5O	208
7.4	Instrumentelle Parameter zur Aufnahme der OC_5O Infrarot-Spektren	211
7.5	Berechnete effektive Konstanten für den Grundzustand (GS), den (ν_4) - und (ν_5) -Zustand von OC_5O	218
C.1	Zusammenfassung der Meßblöcke der Testmessungen an CO_2 und N_2O	248
D.1	Die verschiedenen Meßblöcke der FTIR-Messungen an NCCNO.	252

D.2	Zusammenstellung der Transmissionsfiles von NCCNO.	252
D.3	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1) - (GS)$ von NCCNO.	254
D.4	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$ von NCCNO.	255
D.5	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + \nu_7)^{1f} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.	256
D.6	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + \nu_7)^{1f} - (GS)$ von NCCNO.	257
D.7	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{0e} - (2\nu_7)^{0e}$ von NCCNO.	259
D.8	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{0e} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.	260
D.9	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{2e} - (2\nu_7)^{2e}$ von NCCNO.	262
D.10	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{2f} - (2\nu_7)^{2f}$ von NCCNO.	263
D.11	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{2e} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.	264
D.12	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{2f} - (\nu_7)^{1e}$ von NCCNO.	265
D.13	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_2) - (GS)$ von NCCNO.	266
D.14	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_2 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$ von NCCNO.	267
D.15	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_2 + \nu_7)^{1f} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.	268
D.16	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_2 + 2\nu_7)^{0e} - (GS)$ von NCCNO.	269
D.17	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3) - (GS)$ von NCCNO.	270
D.18	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$ von NCCNO.	270
D.19	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3 + \nu_7)^{1f} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.	272
D.20	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3 + 2\nu_7)^{0e} - (2\nu_7)^{0e}$ von NCCNO.	274
D.21	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3 + 2\nu_7)^{2e} - (2\nu_7)^{2e}$ von NCCNO.	275
D.22	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3 + 2\nu_7)^{2f} - (2\nu_7)^{2f}$ von NCCNO.	277
D.23	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4) - (GS)$ von NCCNO.	279
D.24	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$ von NCCNO.	281
D.25	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4 + \nu_7)^{1f} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.	282
D.26	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4 + 2\nu_7)^{0e} - (2\nu_7)^{0e}$ von NCCNO.	284
D.27	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4 + 2\nu_7)^{2e} - (2\nu_7)^{2e}$ von NCCNO.	286
D.28	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4 + 2\nu_7)^f - (2\nu_7)^{2f}$ von NCCNO.	287
E.1	Die verschiedenen Meßblöcke der FTIR-Messungen an Oxetan.	289
E.2	Zusammenstellung der Transmissionsfiles von Oxetan.	290
E.3	Ermittelte Rotations-Puckering-Vibrations-Übergänge von $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ des Oxetan-Moleküls.	291
F.1	Die verschiedenen Meßblöcke der FTIR-Messungen an OC ₅ O.	299
F.2	Zusammenstellung der Transmissionsfiles von OC ₅ O.	300
F.3	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_4) - (GS)$ von OC ₅ O, entnommen dem Spektrum des OC ₅ O-Molekularstrahls.	301
F.4	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_4) - (GS)$ von OC ₅ O, entnommen dem Spektrum das mit OC ₅ O in der 3 m Zelle erhalten wurde.	301
F.5	Die Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_5) - (GS)$ von OC ₅ O, entnommen dem Spektrum das mit OC ₅ O in der 3 m Zelle erhalten wurde.	303

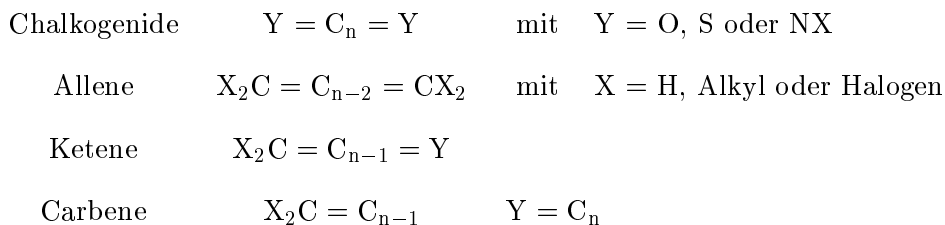
Kapitel 1

EINLEITUNG

Gegenstand der hochauflösenden Molekülspektroskopie ist die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung. In einem Molekülspektrum werden daher die wellenzahlabhängigen Absorptions- oder Emissionseigenschaften eines Molekülensembles dargestellt. Solch ein Spektrum setzt sich im allgemeinen aus diskreten Absorptions- oder Emissionslinien zusammen, die bedingt durch die unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den beteiligten Energieniveaus sowie den verschiedenen Zustandspopulationen dieser Niveaus unterschiedliche Intensitäten besitzen. Die Intensität, die Übergangswellenzahl und auch die Struktur der Absorptionslinien stellt somit eine kodierte Information der an dem Übergang beteiligten Energieniveaus, der Übergangswahrscheinlichkeit, der Population dieser Niveaus und der Struktur des Moleküls dar. Die Aufgabe des Molekülspektroskopikers ist es daher, durch die Annahme geeigneter Startwerte der genannten Größen und unter Berücksichtigung der theoretisch abzuleitenden quantenmechanischen Auswahlregeln diese Information zu dekodieren. Dies eröffnet dem Spektroskopiker die Möglichkeit, genaue Aussagen über die Struktur, die interne Dynamik und die Dynamik chemischer Prozesse von Molekülen zu machen [1–5].

Eine vom moleküldynamischen Standpunkt interessante Klasse stellen die langkettigen Kohlenstoffmoleküle (*long-chain carbon-molecules*) dar, die von besonderem astrophysikalischen und astronomischen Interesse sind [6, 7]. Zu dieser Gruppe von Molekülen gehören auf der einen Seite die Polyine der allgemeinen Form $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{C}\equiv\text{N}$ mit alternierenden Einfach- und Dreifachbindungen. Das einfachste Polyin, 2-Propinnitril, wurde erstmals im Jahre 1950 mittels Mikrowellenspektroskopie im Labor charakterisiert [8]. Rund 20 Jahre später konnte dieses Molekül radioastronomisch nachgewiesen werden [9, 10], wodurch eine intensive Suche nach höheren Homologen initiiert wurde. Das bisher längste nachgewiesene Polyin ist das 2,4,6,8,10-Undecapentainnitril mit $n = 5$, das von BELL *et al.* [11] detektiert wurde.

Auf der anderen Seite existieren die Heterokumulene, die sich durch kumulierte Doppelbindungen auszeichnen. Man kann die Kumulene wiederum in vier Klassen unterteilen:



Die Chalkogenide YC_nY und Carbene C_nY zeichnen sich dadurch aus, daß sie sowohl in ihren elektronischen Grundzuständen als auch in niedrigliegenden elektronisch angeregten Zuständen lineare Gleichgewichtsgeometrien aufweisen. Unter dieser Voraussetzung sind die π -Orbitale

Tabelle 1.1 Die bisher bekannten Heterokumulene. Entnommen aus [12].

n	1	2	3	4	5	6	7
C _n		⊗	⊗	×	⊗	×	×
C _n O	⊗	⊗	⊗	×		×	
C _n S	⊗	⊗	⊗				
OC _n O	×		×	×	×		×
OC _n S	⊗	×	×	×	×		
SC _n S	×	×	×	×	×	×	

paarweise entartet, und die HOMOs, die höchsten besetzten Molekülorbitale, werden bei geradzahligem n mit zwei Elektronen besetzt. Nach der *Hundschen* Regel ergibt sich ein Triplett-Grundzustand für diese Moleküle, was die erhöhte Reaktivität dieser Spezies erklärt. Heterokumulene mit einer ungeraden Zahl an Kohlenstoffatomen weisen hingegen einen Singulett-Grundzustand auf. In der Tabelle 1.1 ist eine Übersicht der bisher bekannten Heterokumulene aufgeführt. Die mit \times gekennzeichneten Moleküle sind bisher im Laboratorium nachgewiesen worden, die mit \otimes markierten auch im interstellaren Raum.

Einige der aufgeführten Kettenmoleküle zeichnen sich durch eine besondere Moleküldynamik aus. Das Kohlenstoffsuboxid (OC₃O) besitzt beispielsweise eine Schwingung mit großer Amplitude (*large amplitude motion*), die Knickschwingung ν_7 um das zentrale Kohlenstoffatom, die eine zeitlich gemittelte nicht-lineare Struktur des Moleküls hervorruft. Die Potentialfunktion dieser Schwingung zeichnet sich durch eine starke Anharmonizität aus. Sie stellt einen Übergang zwischen der Potentialfunktion eines linearen Moleküls und der eines asymmetrischen Moleküls dar [13–19]. Folglich existiert eine kleine Barriere zur Linearität, deren Betrag im Bereich der quantenmechanischen Nullpunktsenergie liegt. THORSON und NAKAGAWA [20] führten im Jahre 1960 den Begriff *Quasilinearität* für Moleküle diesen Typs ein. Die Dynamik solcher Moleküle kann man sich als Übergang eines Knickschwingungsfreiheitsgrades eines linearen Moleküls in einen Rotationsfreiheitsgrad eines asymmetrischen Moleküls veranschaulichen. Rotation und Schwingung sind folglich sehr stark gekoppelt, so daß sie nicht mehr voneinander separiert werden können. Im Jahre 1976 führten YAMADA und M. WINNEWISSER [21] einen Quasilinearitätsparameter γ_0 zur Quantifizierung der Quasilinearität ein,

$$\gamma_0 = 1 - 4 \frac{E_1}{E_0} \quad (1.1)$$

wobei E_1 für die Energie des niedrigsten Zustandes mit $K_a = 1$ bzw. $l = 1$ und E_0 für die Energie des niedrigsten angeregten Zustandes mit $K_a = 0$ bzw. $l = 0$ steht. Dieser Parameter kann Werte von -1 für ein regulär lineares bis $+1$ für ein gewinkeltes Molekül annehmen. Das OC₃O-Molekül besitzt einen Wert von -0.2 und liegt praktisch genau zwischen den beiden Grenzfällen.

Das Konzept der *Quasilinearität* kann auf andere Kettenmoleküle übertragen werden [22]. So findet man beispielsweise unter den Fulminaten der allgemeinen Formel XCNO mit X=H,Br,Cl ein ausgeprägt quasilineares Verhalten [23, 24]. Das BrCNO-Molekül weist einen Quasilinearitätsparameter von $\gamma_0 = +0.36$ auf und ClCNO von $\gamma_0 = +0.42$. Demgegenüber verhält sich das Cyanofulminat (NCCNO) fast wie ein regulär lineares Molekül. Der Wert von γ_0 beträgt -0.94 .

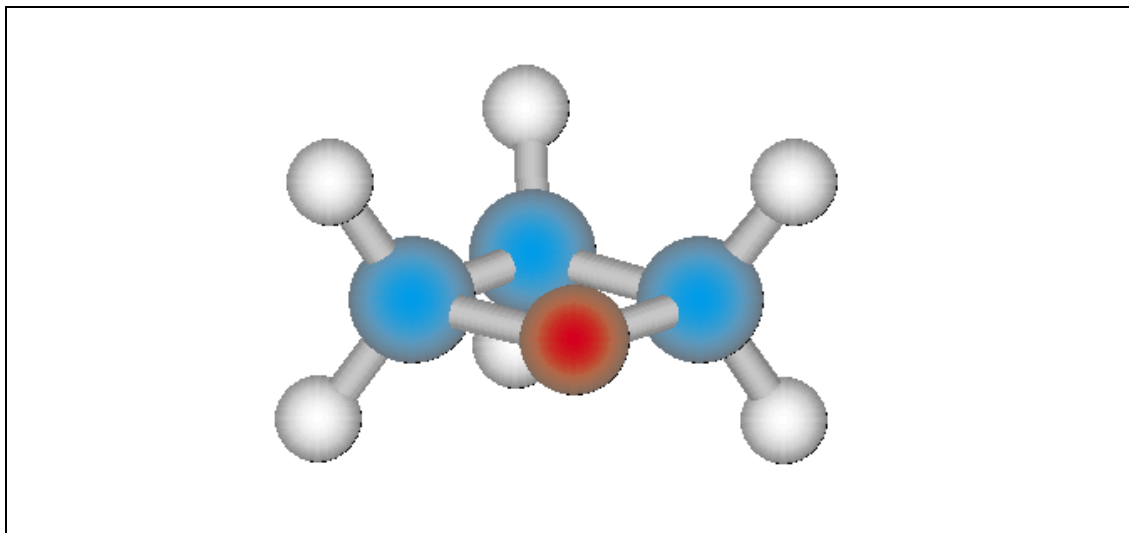


Abbildung 1.1 Das Oxetan-Molekül.

Eine vom moleküldynamischen Standpunkt vergleichbare Klasse stellen die viergliedrigen gesättigten Ringverbindungen dar. Diese Ringe weisen charakteristische Schwingungsbewegungen mit großer Amplitude auf, die zu einer Abweichung der Ringkonformation bezüglich der Ringebene führt. Die Knickbewegung aus dieser Ebene heraus bezeichnet man als *Ring-Puckering-Schwingung*. Sie wird durch eine meist stark anharmonische Potentialfunktion beschrieben. Das Grundgerüst dieser Verbindungsklasse stellt das Cyclobutan dar, dessen *Ring-Puckering-Schwingung* jedoch nicht IR-aktiv ist. EGAWA *et al.* [25] bestimmten aus Elektronenbeugungsmessungen und FTIR-Messungen von Kombinationsbanden einer Pendel- und der Puckeringsschwingung die Potentialfunktion der *Ring-Puckering-Schwingung* indirekt. Zur Anpassung verwendeten sie eine sextische Potentialfunktion $V(x)$ mit geradzahigen Potenzen des Typs

$$V(x) = ax^2 + bx^4 + cx^6, \quad (1.2)$$

wobei x für die Puckering-Koordinate steht. Die Autoren ermittelten ein Doppel-Minimum-Potential mit einer nicht-planaren Gleichgewichtskonfiguration, bei der der Ring $27.5(11)^\circ$ aus der Ebene heraussteht. Die Barriere zur planaren Form wurde zu rund 500 cm^{-1} bestimmt, wobei der Schwingungsgrundzustand rund 400 cm^{-1} unterhalb der Barriere liegt.

BLACKWELL *et al.* [26] untersuchten hingegen eine Reihe substituierter Cyclobutanringe. So fanden sie beispielsweise heraus, daß sowohl das Cyanocyclobutan als auch das Bromcyclobutan durch eine einzige Gleichgewichtsgeometrie beschrieben werden können. Offensichtlich sind diese Ringe konformativ stabil. Zur Anpassung der Potentialfunktion an die beobachteten Schwingungsübergänge verwendeten sie eine quartische Funktion. Auffallend ist die Asymmetrie der Potentialfunktion, die die Stabilitätsunterschiede der axialen und äquatorialen Stellung der Substituenten widerspiegelt. Chlorcyclobutan weist im Gegensatz dazu ein asymmetrisches Doppel-Minimum-Potential auf, wobei das relative Potential-Minimum der ungünstigeren Konformation rund 750 cm^{-1} oberhalb des globalen Minimums liegt.

Im Gegensatz zu den genannten Ringverbindungen zeichnet sich sowohl das Cyclobutanon- als auch das Oxetanmolekül, das in der Abbildung 1.1 schematisch dargestellt ist, durch eine fluktuierende Konformation aus. Diese Ringe sind weder planar noch nicht-planar. BORGERS und STRAUSS [27] paßten eine Potentialfunktion analog zur Gleichung (1.2) mit einem zusätzlichen Term achter Ordnung an die experimentell im fernen Infrarot erhaltenen Puckering-Übergänge

Tabelle 1.2 Knickschwingungstermwerte G_v und Barrieren einiger Ketten- und Ringverbindungen.

	G_v /cm ⁻¹	Barriere in cm ⁻¹	Referenz
OC ₃ O	18.26	28.68 (80)	[19, 29]
HCNO	224.11	11.49 (19)	[23, 30]
Oxetan	52.92	15.52 (5)	[28, 31]
Cyclobutanon	35.85	5	[27]

des Cyclobutanons an. Aus dieser Anpassung erhielten sie ein Doppel-Minimum-Potential mit einer Barriere von nur rund 5 cm⁻¹ zur planaren Form.

Das Oxetan-Molekül zeichnet sich hingegen durch eine etwas höhere Barriere zur planaren Form aus. Sie wurde von JOKISAARI und KAUPPINEN [28] zu 15.52 (5) cm⁻¹ bestimmt, wobei der Grundzustand 11.86 (5) cm⁻¹ oberhalb dieser Barriere liegt.

Die bisher vorgestellten Ketten- und Ringmoleküle weisen, bedingt durch die charakteristische Potentialfunktion ihrer Knickbewegung, energetisch sehr niedrigliegende Knickschwingungen auf, deren Energieniveaus im spektralen Bereich des fernen Infrarots anzusiedeln sind. In der Tabelle 1.2 sind die Termwerte G_v der Knickschwingungen einiger Ketten- und Ringmoleküle samt ihrer Barriere zur Linearität bzw. Planarität exemplarisch aufgeführt.

Die energetisch sehr niedrige Lage der Knickschwingungsniveaus führt zu einer besonders hohen Zustandsdichte schon bei sehr niedriger Energie. Als Konsequenz daraus sind die Energieniveaus dieser Moleküle im mittleren Infrarot durch die Wechselwirkung mit anderen Energieniveaus vergleichbarer Energie und gleichen Symmetrieeigenschaften *gestört*. Die durch den Energieaustausch zwischen diesen Niveaus verursachte *Störung* bezeichnet man auch als *Resonanz*. Verantwortlich für diese *Resonanzen* ist die Anharmonizität der Schwingungen, d. h. die Kopplung der verschiedenen Schwingungsmoden, wobei das Ausmaß der Kopplung durch die Energiedifferenz der beteiligten Schwingungen bestimmt wird. Über die Charakterisierung der *Resonanzen* bzw. der an solchen *Resonanzen* beteiligten Partner können somit Informationen über die internen Energieverteilungswege erhalten werden, die wiederum eine wichtige Rolle bei unimolekularen Reaktionen dieser Moleküle spielen. Neben der Charakterisierung der FIR-Spektren der angesprochenen Ketten- und Ringmoleküle ist es daher genauso wichtig, Informationen über die Bandensysteme im spektralen Bereich des MIR zu erhalten. Insbesondere eröffnen diese Banden die Möglichkeit, indirekt Informationen zur Charakterisierung der tiefliegenden Knickschwingungen zu erhalten. Dies kann durch die Analyse von heißen Banden (*hot bands*), das sind Übergänge aus thermisch angeregten Knickschwingungsniveaus in energetisch höher gelegene Kombinationszustände der Knickschwingung und einer Streckschwingung, und Kombinationsbanden, dabei handelt es sich um Übergänge vom Grundzustand in einen Kombinationszustand der Knickschwingung und einer Streckschwingung, gelingen. Des weiteren können Aussagen über den Einfluß der betrachteten Streckschwingung auf das Potential der Knickschwingung getroffen werden.

Voraussetzung für die Zuordnung solcher Banden ist die genaue Kenntnis der Fundamentalbanden der Streckschwingungen. Aufgrund der geschilderten besonderen internen Dynamik der Ketten- und Ringmoleküle kann die Analyse der MIR-Spektren unter gewöhnlichen experimen-

tellen Bedingungen ein sehr komplexes Unterfangen sein, da diese Spektren sehr stark überlagert sind, oftmals sogar nicht vollkommen aufgelöst. Anhand des *Boltzmannschen* Verteilungsgesetzes [32]

$$N_i = N_j \exp[-(E_i - E_j)/kT], \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} N_i, N_j &: \text{Anzahl der Moleküle in den Zuständen } i \text{ bzw. } j, \\ E_i, E_j &: \text{Energie des Zustandes } i \text{ bzw. } j, \\ T &: \text{Temperatur,} \\ k &= 1.380\,658 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ [33].} \end{aligned}$$

ist erkennbar, daß es nötig ist, das zu untersuchende Probengas abzukühlen, um die Banden aufzulösen bzw. die sehr komplexen Absorptionsmuster entscheidend zu vereinfachen. Nur dann können mit den modernen spektroskopischen Methoden wie FTIR- oder Diodenlaserspektroskopie hochaufgelöste Informationen über solche Bandensysteme gewonnen werden. Durch die Kühlung wird die Population des Grundzustandes erhöht und somit die Intensität der *hot bands* herabgesetzt. Darüberhinaus werden die Breiten der Absorptionslinien verringert. Als in vielen Fällen besonders zweckmäßig hat sich die hochauflösende Spektroskopie an Molekularstrahlen herausgestellt. Bei einem Molekularstrahl wird die Energie der internen Freiheitsgrade durch eine adiabatische Expansion in gerichtete kinetische Energie konvertiert und somit eine Abkühlung erzielt. Seit den grundlegenden Arbeiten von KANTROWITZ und GREY [34], KISTIAKOWSKY und SLICHTER [35] sowie BECKER und BIER [36] wurden Molekularstrahlen umfassend untersucht und ihre Anwendung für molekülspektroskopisch relevante Fragestellungen studiert. Die frühen Studien von Molekularstrahlen beschränkten sich auf die Anwendung der sehr sensitiven laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) [37–41] im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Spektralbereiches oder der Multiphotonen-Ionisierung (MPI) [42]. Erste Messungen im IR-Bereich an Molekularstrahlen wurden ebenfalls mit Lasern durchgeführt, so kamen und kommen CO₂-Laser [43], Diodenlaser [44–47], sowie Intracavity- [48] und auch Cavity Ringdown-Methoden [49–52] zum Einsatz.

Die große spektrale Bandbreite und die Möglichkeit, durch den einfachen Austausch von Spektrometerkomponenten einen Spektralbereich vom fernen Infrarot bis zum fernen Ultraviolett abdecken zu können, macht die FT-Spektroskopie besonders geeignet für die Untersuchung von Molekularstrahlen. Zu Beginn der 80er Jahre etablierten SNAVELY *et al.* [53–55] die FTIR-Spektroskopie an Molekularstrahlen, worauf eine enorme Verbreitung und ein starker Entwicklungsschub dieser Technik einsetzte. Den vielfältigen Vorteilen der FTIR-Technik steht jedoch ein großer Nachteil gegenüber: aufgrund der, verglichen mit entsprechenden Lasersystemen, recht unempfindlichen spektroskopische Methode und der Tatsache, daß bei Molekularstrahlen nur sehr kleine Absorptionsweglängen realisiert werden, beschränken sich Untersuchungen an solchen Überschallexpansionen bisher meist auf stabile, starke Absorber, die in großen Mengen verfügbar sind.

1.1 Themenstellung und Motivation

Basierend auf den bisher aufgeführten Fragestellungen wurde geplant, im Rahmen dieser Arbeit FTIR-Untersuchungen an den interessanten, instabilen bzw. semi-stabilen Kettenmolekülen 1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion (OC₅O), und Cyanofulminat (NCCNO) sowie dem Ringmolekül Oxetan (C₃H₆O) im Bereich des mittleren Infrarot durchzuführen. Aus den bereits geschilderten Gründen sollten neben den klassischen Absorptionsexperimenten in Absorptionszellen auch

die FTIR-Spektroskopie an Molekularstrahlen dieser Substanzen eingesetzt werden vor dem Hintergrund, durch eine grundlegende apparative Weiterentwicklung die Nachweisempfindlichkeit der FTIR-Molekularstrahltechnik entscheidend zu verbessern, um die Streckschwingungs-Bandensysteme der aufgeführten Moleküle analysieren zu können.

1.1.1 Apparativer Beitrag der vorliegenden Arbeit

Die Nachweisempfindlichkeit von Rotations-Vibrations-Übergängen eines durch Überschallexpansion abgekühlten Molekülensembles stellt das zentrale Problem der FTIR-Spektroskopie dar. Bis zum heutigen Zeitpunkt existieren im wesentlichen zwei Konzepte, das Problem der Nachweisempfindlichkeit dieser Technik zumindest abzumildern. Einerseits besteht die Möglichkeit, die Absorptionsweglänge durch den Gebrauch von langen Schlitzdüsen oder Mehrfachlochdüsen entscheidend zu vergrößern, wie es in einigen Arbeitsgruppen realisiert wurde [56–58]. Da in der Mehrzahl dieser Systeme eine kontinuierliche Expansion während der spektroskopischen Datenakquisition erfolgt, benötigen diese Techniken meist sehr große Substanzmengen, die bei Experimenten mit instabilen und sehr schwer darstellbaren oder aber sehr teuren Substanzen nicht realisierbar sind. Es stellte sich somit sehr schnell heraus, daß zur geplanten Untersuchung der NCCNO-, OC₅O- und Oxetan-Molekularstrahlen eine Mehrfachreflexionsoptik zur Steigerung der Empfindlichkeit entwickelt werden mußte, die an die seit dem Jahre 1990 im Molekülspektroskopischen Laboratorium der Justus-Liebig-Universität bestehende Molekularstrahlanlage [59] adaptiert werden sollte.

Bis zu diesem Zeitpunkt existierten überhaupt erst zwei Mehrfachreflexionskonzepte zur Mehrfachkreuzung von Molekularstrahlen durch die IR-Strahlung eines Fourier-Transform-Spektrometers. Auf der einen Seite wurde über eine Anordnung aus zehn ringförmig platzierten Planspiegeln [60] berichtet, die jedoch nur sehr schwer justierbar ist und bei der ein großer Teil der Strahlenbündel mit wärmeren Zonen des Molekülstrahls wechselwirkt, auf der anderen Seite wurde ein *White*-System [61] realisiert, das jedoch eine spezielle und teure abbildende Optik benötigt. Es wurde daher ein völlig anderer Weg gegangen und ein neuartiges optisches System geplant, das bereits aus anderen Bereichen der Spektroskopie bekannt war [62, 63] und bei dem durch zwei parallel gegenüberstehende sphärische Spiegel mindestens zehn Kreuzungen des Molekularstrahls möglich sein sollten. Dies sollte eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit um eine Größenordnung im Vergleich zu Anordnungen mit einfachem Durchgang ermöglichen. Das System sollte intern in die Molekularstrahlanlage eingebaut werden, um Transmissionsverluste durch Fenstermaterialien minimal zu halten. Diese Anordnung sollte es dann ermöglichen, erstmals Molekularstrahlspektren sowohl der Kettenmoleküle NCCNO und OC₅O als auch der Ringverbindung Oxetan zu erhalten. Vor den eigentlichen spektroskopischen Messungen an diesen Zielsubstanzen sollten explizite diagnostische Testmessungen Aufschluß über die Leistungsfähigkeit des neuen optischen Systems und Aussagen über geeignete mögliche Versuchsbedingungen liefern.

1.1.2 Spektroskopischer Beitrag der vorliegenden Arbeit

Das Cyanofulminat-Molekül (NCCNO) ist schon seit über 30 Jahren in der organischen Chemie als Reagenz bekannt [64, 65]. Der erstmalige direkte spektroskopische Nachweis gelang MAIER und TELES [66] im Jahre 1987 durch die Anwendung der Matrix-Isolationsspektroskopie. Es gelang ihnen, NCCNO durch Pyrolyse darzustellen, dieses zusammen mit Argon auf einem 10 K kalten Fenster zu kondensieren und zwischen 400 cm⁻¹ und 4000 cm⁻¹ mittels

niedrig-auflösender FTIR-Spektroskopie zu charakterisieren. In den Jahren 1994 bis 1997 führten PASINSZKI und WESTWOOD– neben theoretischen Untersuchungen– spektroskopische Arbeiten an BrCNO, ClCNO, ONCCNO und auch NCCNO in der Gasphase durch [67–71]. Neben der Photoionisations-Massenspektroskopie und der niedrigauflösenden Infrarotspektroskopie wurde auch die Photoelektronenspektroskopie angewendet, die den Schluß zuließ, daß diese Moleküle eine lineare oder fast lineare Gleichgewichtsgeometrie haben sollten. Die *ab initio* -Berechnungen zeigten im Falle des NCCNO, daß es eine lineare Gleichgewichtsgeometrie besitzen sollte mit einem sehr flachen CCN-Knickschwingungspotential. Ließen die Ergebnisse der Fourier-Transform-Mikrowellen-Messungen von BRUPBACHER *et al.* [72] noch keinen eindeutigen Schluß darüber zu, ob das NCCNO-Molekül eine lineare Gleichgewichtskonfiguration besitzt oder aber quasilineares Verhalten zeigt, so konnte LICHAU im Rahmen seiner Dissertation [24] durch Messungen des Rotationsspektrums im Bereich der Millimeterwellen und durch die FTIR-Messung der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 um 80 cm^{-1} die Dynamik der Knickbewegung klären. LICHAU konnte zeigen, daß das NCCNO-Molekül ein sehr schwach ausgeprägtes quasilineares Verhalten zeigt mit einem Quasilinearitätsparameter von $\gamma_0 = -0.939$. Das Potential der Knickschwingung ist sehr flach und leicht anharmonisch. Es weist einen großen quartischen Beitrag auf. Im Jahre 1996 wurde die bis dato einzige hochauflösende FTIR-Messung im MIR an NCCNO von GUO *et al.* [73] im Laboratorium von BERNATH durchgeführt. Die Autoren konnten zwar die CC-Streckschwingungsfundamentale um 714 cm^{-1} und auch die NCC-Knickschwingungsfundamentale um 406 cm^{-1} identifizieren und teilweise analysieren, eine explizite Analyse der NO-, NC- und CN-Streckschwingungsbandensysteme zwischen $1\,400$ und $2\,400\text{ cm}^{-1}$ blieb ihnen aufgrund der enormen Dichte an Rotations-Vibrations-Linien jedoch verwehrt. Vor diesem Hintergrund wurde im Oktober 1998 versucht, durch FTIR-Molekularstrahllexperimente an pyrolytisch erzeugtem NCCNO ein vollständig aufgelöstes Rotations-Vibrations-Spektrum dieser Spezies zu bekommen, und bereits kurz nach den ersten Experimenten konnten die ersten Spektren aufgenommen werden. Zusammen mit den unter langsamen Flußbedingungen bei Raumtemperatur erhaltenen Zellenspektren konnte eine Vielzahl von Energiezuständen und einige Resonanzsysteme in diesem energetischen Bereich aufgeklärt werden.

Startpunkt der Forschung an 1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion OC_5O bildeten die Arbeiten von MAIER *et al.* [74] im Jahre 1988. Ihnen gelang es, OC_5O in einer 12 K kalten Argon-Matrix mittels FTIR-Spektroskopie zu charakterisieren. Die Darstellung des OC_5O -Moleküls erfolgte durch Bestrahlung von 2,3,6-Trisdiazo-1,3,5-cyclohexatrien, dem bis zum heutigen Zeitpunkt geeignetsten Vorläufer [75], bei 254 nm. Die postulierte Kettenstruktur konnte durch verschiedene chemische und spektroskopische Experimente untermauert werden.

Motiviert durch die Frage, inwieweit das OC_5O -Molekül ein längerkettiges Analogon zum quasilinearen Kohlenstoffsuboxid (OC_3O) darstellt, folgte nur ein Jahr später die erste hochaufgelöste IR-Untersuchung an gasförmigem OC_5O von HOLLAND *et al.* [76, 77]. Es gelang ihnen, bis auf das Zentrum der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_{11} die Bandenzentren aller infrarotaktiven Schwingungen zu bestimmen und die Fundamentalbande der intensivsten Streckschwingung ν_4 um $2\,240\text{ cm}^{-1}$ vorläufig zuzuordnen. Diese Arbeit lieferte jedoch keinerlei Informationen, die für die Abschätzung der Lage und der Dynamik der niedrigstliegenden, potentiell quasilinearen Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} nützlich sind. In den darauffolgenden zehn Jahren konzentrierte sich die Forschung an OC_5O auf theoretische *ab initio* -Berechnungen.

Die Arbeiten von HOLLAND *et al.* [76, 77] bilden die Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit

durchgeführten Untersuchungen. Durch die Anwendung der FTIR-Molekularstrahltechnik sollte erstmals ein vollständig aufgelöstes Spektrum des durch *hot bands* aus Zuständen der thermisch angeregten niedrigliegenden Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} praktisch kaum aufgelöst, intensivsten Bandensystems der Streckschwingung ν_4 erhalten werden und möglicherweise auch des weitaus weniger intensiven ν_5 -Streckschwingungs-Bandensystems, um zunächst einmal die Zuordnungen von HOLLAND zu überprüfen und zusätzlich die ν_5 -Fundamentale zuzuordnen. Darüberhinaus bestand die Hoffnung, daß das erhaltene Spektrum neben der Fundamentalbande von ν_4 auch eine *hot band* und eine Kombinationsbande von ν_4 mit ν_8 oder ν_{11} enthält, um die Lage und die Dynamik dieser möglicherweise quasilinearen Knickschwingungen abschätzen zu können.

Die Dynamik der Ring-Puckering-Bewegung des Oxetan-Moleküls ist hingegen schon seit 40 Jahren Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen. Im Jahre 1960 untersuchten DANTI *et al.* [78] das FIR-Spektrum von Oxetan. Es folgten weitere Untersuchungen von CHAN *et al.* [79], die die Fundamentalbande zweifelsfrei um 53 cm^{-1} zuordnen konnten, KYDD *et al.* [80] sowie JOKISAARI und KAUPPINEN [28], die erstmals ein mäßig aufgelöstes FTIR-Spektrum in diesem Bereich aufnehmen konnten. Ihnen gelang es, durch die Anpassung einer quadratisch-quartisch-sextischen Potentialfunktion die Barriere zur linearen Form zu $15.52(5)\text{ cm}^{-1}$ zu bestimmen, wobei der Schwingungsgrundzustand $11.86(5)\text{ cm}^{-1}$ oberhalb dieser Barriere liegt. Das erste vollständig aufgelöste FTIR-Spektrum der Ring-Puckering-Schwingung-Bandensysteme wurde von KUNZMANN [31] im Jahre 1998 aufgenommen und analysiert. Im CH-Streckschwingungsbereich um 2900 cm^{-1} existierten bis zur vorliegende Dissertation erst zwei niedrigaufgelöste IR-Messungen. Im Jahre 1967 führten UEDA und SHIMANOCHI [81] Messungen zwischen 2600 und 2900 cm^{-1} durch, die zur Zuordnung der symmetrischen α -CH-Streckschwingung um 2894.3 cm^{-1} und einer Reihe von Differenzbanden mit der Puckering-Schwingung führte. WIESER *et al.* [82] erweiterten diese Messungen auf einen Bereich zwischen 2700 und 3200 cm^{-1} und konnten weitere Banden zuordnen.

Bis zu Beginn dieser Arbeit gab es keine hochauflösenden Messungen in dem Spektralbereich der CH-Streckschwingungen. Dies ist nicht sehr verwunderlich, da aufgrund der energetisch sehr tiefen Lage der Puckering-Schwingung um 53 cm^{-1} dieser Bereich sehr starke Überlagerungen von Rotations-Schwingungs-Übergängen aus dem Grundzustand und aus angeregten Zuständen der Puckering-Schwingung aufweist. In Anbetracht der von BÁNHEGY *et al.* [83] aus *ab initio*-Berechnungen gewonnen Intensitäten verschiedener CH-Streckschwingungsmoden zwischen 10 km/mol und 100 km/mol erschien es daher erfolgversprechend, hochaufgelöste FTIR-Spektren eines Oxetan-Molekularstrahles aufzunehmen, um damit einen ersten Beitrag zur expliziten spektroskopischen Analyse der CH-Streckschwingungen zu leisten.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, daß es auf der einen Seite das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, einen wichtigen apparativen Beitrag zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit von FTIR-Molekularstrahl-Systemen durch Konzeption einer neuartigen Mehrfachreflexionsoptik zu leisten, um breitbandige MIR-Messungen an instabilen, pyrolytisch darzustellenden Kettenmolekülen oder aber Ringmolekülen mit sehr komplexen Spektren zu ermöglichen. Diese Messungen sollen ein Bild darüber vermitteln, inwieweit die interne Dynamik dieser Moleküle (Knickbewegung oder Puckeringschwingung) eingefroren werden kann. Die Molekularstrahlmessungen an einfachen Probemolekülen sollen zunächst Aufschluß über die Leistungsfähigkeit der neuen Optik geben und zudem Informationen über geeignete Meßparameter liefern. Darüberhinaus werden

auch Versuche mit einer entwickelten heizbaren Expansionsdüse vorgestellt, die zur Darstellung des semi-stabilen und pyrolytisch zu erzeugenden NCCNO-Moleküls verwendet werden soll. Auf der anderen Seite soll die Auswertung der durch Molekularstrahl- und Absorptionszellenmessungen erhaltenen Spektren im MIR Informationen über die Streckschwingungssysteme der möglicherweise astrochemisch relevanten Moleküle NCCNO, OC₅O und Oxetan liefern. Neben der Lage der Streckschwingungs-Fundamentalbanden, dem Einfluß der Streckschwingungen auf die Potentialfunktion der niedrigliegenden Knick- oder Puckeringschwingungen sollten auch die resonanzbedingten Wechselwirkungen der in diesem Bereich liegenden Energieniveaus beleuchtet werden. Für das OC₅O sollten darüberhinaus Hinweise auf die Lage und das Verhalten der niedrigliegenden Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} gefunden werden.

1.2 Literaturverzeichnis

- [1] G. HERZBERG, **Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules**, van Nostrand, Toronto (1950).
- [2] G. HERZBERG, **Molecular Spectra and Molecular Structure: II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules**, van Nostrand Toronto (1945).
- [3] G. HERZBERG, **Molecular Spectra and Molecular Structure: III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules**, van Nostrand Toronto, (1966).
- [4] W. GORDY AND R. L. COOK, **Microwave Molecular Spectra**, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [5] M. QUACK AND W. KUTZELNIGG, **Molecular Spectroscopy and Molecular Dynamics: Theory and Experiment**, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 231–245 (1995).
- [6] H. W. KROTO, **C₆₀: Buckminsterfulleren, die Himmelssphäre, die zur Erde fiel**, *Angew. Chem.* **104**, 113–133 (1992).
- [7] M. WINNEWISSER, **Interstellare Moleküle und Mikrowellenspektroskopie I**, *ChiuZ* **18**, 1–18 (1984).
- [8] A. A. WESTENBERG AND E. B. WILSON JR., **The Microwave Spectrum and Molecular Structure of Cyanoacetylene**, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 199–200 (1950).
- [9] B. E. TURNER, **Detection of Interstellar Cyanoacetylene**, *Astrophys. J.* **163**, L38–L39 (1971).
- [10] L. E. SNYDER AND D. BRUHL, **Observations of Radio Emission from Interstellar Hydrogen Cyanide**, *Astrophys. J.* **163**, L47 (1971).
- [11] M. B. BELL, P. A. FELDMAN, S. KWOK, AND H. E. MATTHEWS, **Detection of HC₁₁N in IRC+10°216**, *Nature (London)* **389**, 295 (1982).
- [12] H. LICHAU, **Millimeterwellenspektroskopie am Heterokumulierten Trikohlenstoffoxidsulfid C₃OS**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).
- [13] H. D. RIX, **The Infrared and Raman Spectra of Carbon Suboxide**, *J. Chem. Phys.* **22**, 429–433 (1954).
- [14] W. J. LAFFERTY, A. G. MAKI, AND E. K. PLYLER, **High-Resolution Infrared Determination of the Structure of Carbon Suboxide**, *J. Chem. Phys.* **40**, 224–229 (1964).
- [15] L. A. CARREIRA, R. O. CARTER, J. R. DURIG, R. C. LORD, AND C. C. MILIONIS, **Far Infrared and Raman Spectra of Gaseous Carbon Suboxide and the Potential Function for the low Frequency Bending Mode**, *J. Chem. Phys.* **59**, 1028–1037 (1973).

- [16] A. W. MANTZ, P. CONNES, G. GUELACHVILI, AND C. AMIOT, **High Resolution Vibration-Rotation Spectra of Carbon Suboxide: Molecular Constants for the Ground State and $2\nu_7^0$** , *J. Mol. Spectrosc.* **54**, 45–53 (1975).
- [17] A. V. BURENIN, E. N. KARYAKIN, A. F. KRUPNOV, AND S. M. SHAPIN, **Microwave Observation of the Vibration-Rotation Spectrum of the Nonpolar C_3O_2 Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **78**, 181–184 (1979).
- [18] E. N. KARYAKIN, A. F. KRUPNOV, AND S. M. SHAPIN, **Microwave Study of Vibration-Rotation Spectrum of Carbon Suboxide C_3O_2 in the 300- to 1000-GHZ Frequency Range**, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 283–301 (1982).
- [19] J. V. AUWERA, J. W. C. JOHNS, AND O. L. POLYANSKY, **The Far Infrared Spectrum of C_3O_2** , *J. Chem. Phys.* **95**, 2299–2316 (1991).
- [20] W. R. THORSON AND I. NAKAGAWA, **Dynamics of the Quasilinear Molecule**, *J. Chem. Phys.* **33**, 994–1004 (1960).
- [21] K. YAMADA AND M. WINNEWISSER, **A Parameter to Quantify Molecular Quasilinearity**, *Z. Naturforsch.* **31a**, 139–144 (1976).
- [22] B. P. WINNEWISSER, **The Spectra, Structure and Dynamics of Quasi-Linear Molecules with Four or More Atoms**, in K. N. RAO (Editor), **Molecular Spectroscopy: Modern Research, Volume III**, Academic Press, Orlando (1985).
- [23] B. P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER, AND FLEMMING WINTHER, **The Bending-Rotation Spectrum of Fulminic Acid and Deuterofulminic Acid**, *J. Mol. Spectrosc.* **51**, 65–96 (1974).
- [24] H. LICHAU, **Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von kovalenten Fulminaten und Heterokumulenen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).
- [25] T. EGAWA, T. FUKUYAMA, S. YAMAMOTO, F. TAKABAYASHI, H. KAMBARA, T. UEDA, AND K. KUCHITSU, **Molecular Structure and Puckering Potential Function of Cyclobutane Studied by Gas Electron Diffraction and Infrared Spectroscopy**, *J. Chem. Phys.* **86**, 6018–6026 (1987).
- [26] C. S. BLACKWELL, L. A. CARREIRA, J. R. DURIG, J. M. KARRIKER, AND R. C. LORD, **Far-Infrared Spectra of Ring Compounds. VII. The Ring-Puckering Vibration in Chlorocyclobutane, Bromocyclobutane, and Cyanocyclobutane**, *J. Chem. Phys.* **56**, 1706–1711 (1972).
- [27] T. R. BORGERS AND H. STRAUSS, **Far-Infrared Spectra of Trimethylene Sulfide and Cyclobutanone**, *J. Chem. Phys.* **45**, 947–955 (1966).
- [28] J. JOKISAARI AND J. KAUPPINEN, **Vapor-Phase Far-Infrared Spectrum and Double Minimum Potential Function of Trimethylene Oxide**, *J. Chem. Phys.* **59**, 2260–2263 (1973).
- [29] P. R. BUNKER, **Carbon Suboxide as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 422–437 (1980).
- [30] P. R. BUNKER, B. M. LANDSBERG, AND B. P. WINNEWISSER, **HCNO as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 9–25 (1979).
- [31] M. KUNZMANN, **Hochaufgelöste Infrarot-Spektroskopie an Oxetan - Aufnahme und Auswertung der Ring-Puckering-Fundamentalbande**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1998).
- [32] P. W. ATKINS, **Physikalische Chemie**, VCH, Weinheim, 1. Auflage (1987).
- [33] I. MILLS, T. CVITĀS, K. HOMANN, N. KALLAY, K. KUCHITSU, **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**, Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1993).

- [34] A. KANTROWITZ AND J. GREY, **A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical**, *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 328–332 (1951).
- [35] G. B. KISTIAKOWSKY AND W. P. SLICHTER, **A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part II. Experimental**, *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 333–337 (1951).
- [36] E. W. BECKER AND K. BIER, **Die Erzeugung eines intensiven, teilweise monochromatisierten Wasserstoff-Molekularstrahles mit einer Laval-Düse**, *Z. Naturforsch.* **9a**, 975–986 (1954).
- [37] G. M. MCCLELLAND, K. L. SAENGER, J. J. VALENTINI, AND D. R. HERSCHBACH, **Vibrational and Rotational Relaxation of Iodine in Seeded Supersonic Beams**, *J. Phys. Chem.* **83**, 947–959 (1979).
- [38] A. AMIRAV, U. EVEN, AND J. JORTNER, **Cooling of Large and Heavy Molecules in Seeded Supersonic Beams**, *Chem. Phys.* **51**, 31–42 (1980).
- [39] M. HEAVEN, T. A. MILLER, V. E. BONDYBEY, **Production and Characterization of Temperature-Controlled Free Radicals in a Free Jet Expansion**, *Chem. Phys. Lett.* **84**, 1–5 (1981).
- [40] R. HOWELL, E. M. JOSLIN, A. G. TAYLOR, AND D. PHILLIPS, **Laser-Induced Fluorescence of Jet-cooled 3-Aminobenzonitrile: The Onset of Intramolecular Vibrational Redistribution**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1605–1609 (1992).
- [41] S. XU, K. A. BERAN, AND M. D. HARMONY, **Production of Halomethylenes in Free-Jet Expansion from a Hot Nozzle: Identification and Characterisation of HCB_r and DCB_r by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy**, *J. Phys. Chem.* **98**, 2742–2743 (1994).
- [42] D. ZAKHEIM AND P. JOHNSON, **Two- and Three-Photon Resonances in the Four-Photon Ionization Spectrum of Nitric Oxide at Low Temperature**, *J. Chem. Phys.* **68**, 3644–3653 (1978).
- [43] F. Y. CHU AND T. OKA, **Laser Absorption Spectroscopy Using a Molecular Beam**, *J. Appl. Phys.* **46**, 1204–1205 (1975).
- [44] A. S. PINE AND K. W. NILL, **Molecular-Beam-Tunable-Diode-Laser Sub-Doppler Spectroscopy of Λ -Doubling in Nitric Oxide**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 43–51 (1979).
- [45] G. BALDACCHINI, S. MARCHETTI, AND V. MONTELACITI, **Diagnostics of a Supersonic Jet in a High-Pressure Background by Infrared Absorption**, *Chem. Phys. Lett.* **91**, 423–426 (1982).
- [46] P. B. DAVIES AND A. J. MORTON-JONES, **Evaluation of Jet-Cooled Laser Spectroscopy for Simplifying Infrared Spectra**, *Appl. Phys. B* **42**, 35–40 (1987).
- [47] T. VAN ORDEN, T. F. GIESEN, R. A. PROVENCAL, H. J. HWANG, AND R. J. SAYKALLY, **Characterisation of Silicon-Carbon Clusters by Infrared Laser Spectroscopy: The $\nu_3(\sigma_u)$ Band of Linear Si₂C₃**, *J. Chem. Phys.* **101**, 10237–10241 (1994).
- [48] N. GOLDSTEIN, T. L. BRACK, AND G. H. ATKINSON, **Quantitative Absorption Spectroscopy of NO₂ in a Supersonically Cooled Jet by Intracavity Laser Techniques**, *Chem. Phys. Lett.* **116**, 223–230 (1985).
- [49] A. O. O’KEEFE, J. J. SCHERER, H. L. COOKSY, R. SHEEKS, J. R. HEATH, AND R. J. SAYKALLY, **Cavity Ringdown Dye Laser Spectroscopy of Jet Cooled Metal Clusters: Cu₂ and Cu₃**, *Chem. Phys. Lett.* **172**, 214 (1990).
- [50] T. MOTYLEWSKI AND H. LINNARTZ, **Cavity Ring Down Spectroscopy on Radicals in a Supersonic Slit Nozzle Discharge**, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1305–1312 (1999).
- [51] A. A. RUTH, T. FERNHOLZ, R. P. BRINT, AND M. W. D. MANSFIELD, **The Cavity Ring-Down Absorption Spectrum of the S₀ → T₁ and S₀ → S₁ Transition of Jet-**

- Cooled 4-H-1-Benzopyrane-4-thione**, *Chem. Phys. Lett.* **287**, 403–411 (1998).
- [52] Y. HE, M. HIPPLER, AND M. QUACK, **High-Resolution Cavity Ring-Down Absorption Spectroscopy of Nitrous Oxide And Chloroform Using a Near-Infrared CW Diode Laser**, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 527–534 (1998).
- [53] D. L. SNAVELY, S. D. COLSON, AND K. B. WIBERG, **Rotational Cooling in a Supersonic Expansion of Ammonia**, *J. Chem. Phys.* **74**, 6975–6976 (1981).
- [54] D. L. SNAVELY, K. B. WIBERG, AND S. D. COLSON, **The Infrared Absorption Spectrum of a Supersonic Expansion of Methylchloride**, *Chem. Phys. Lett.* **96**, 319–323 (1983).
- [55] D. L. SNAVELY, V. A. WALTERS, S. D. COLSON, AND K. B. WIBERG, **FTIR Spectrum of Benzene in a Supersonic Expansion**, *Chem. Phys. Lett.* **103**, 423–429 (1984).
- [56] R. GEORGES, G. DURRY, M. BACH, R. PÉTRISSE, R. JOST, AND M. HERMAN, **Multi-nozzle Supersonic Expansion for Fourier Transform Absorption Spectroscopy**, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 601–606 (1995).
- [57] M. HEPP, F. HERREGODTS, AND M. HERMAN, **Fourier Transform Infrared Jet Spectroscopy Using a Heated Slit Source**, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 528–532 (1998).
- [58] C. L. HARTZ, B. A. WOFFORD, A. L. MCINTOSH, R. F. MEADS, R. R. LUCCHESI, AND J. W. BEVAN, **Recent Advances in Rovibrationally Resolved FTIR Supersonic Jet Spectroscopy of Transients, Weakly Bound Dimers and Trimers**, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 447–457 (1995).
- [59] A. D. WALTERS, M. WINNEWISSER, K. LATTNER, AND B. P. WINNEWISSER, **A Supersonic Molecular Jet for a Fourier Transform Interferometer: The ν_3 Band Of OCCCCO**, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 542–556 (1991).
- [60] D. MCNAUGHTON, D. MCGILVER, AND E. G. ROBERTSON, **High-Resolution FTIR-Jet Spectroscopy of CCl_2F_2** , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 1055–1060 (1994).
- [61] P. ASSELIN, P. SOULARD, G. TARRAGO, N. LACOME AND L. MANCERON, **High Resolution Fourier Transform Infrared Spectroscopy of the ν_6 and ν_{10} Bands of Jet-Cooled $\text{Fe}(\text{CO})_5$** , *J. Chem. Phys.* **104**, 4427–4433 (1996).
- [62] M. GROSS, G. HERMANN, AND A. SCHARMANN, **Use of an On-Axis Multipass System to Improve the Detection Limits of Coherent Forward Scattering Spectroscopy and Flame Atomization**, *Spectrochim. Acta* **44B**, 597–608 (1989).
- [63] R. A. STEINHOFF, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **Fourier Transform Spectroscopy with Long Absorption Path Length in Solid Hydrogen: Measurement of $\Delta J = 6$ and $\Delta J = 8$ Transitions**, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2833–2836 (1994).
- [64] C. GRUNDMANN AND H. D. FROMMELD, **Nitrile Oxides. VIII. Cyanogen-N-Oxide**, *J. Org. Chem.* **31**, 4235–4237 (1966).
- [65] M. CHRISTL AND R. HUISGEN, **Alte und neue Cycloadditionen der Nitriloxide**, *Tetrahedron Lett.* **50**, 5209–5213 (1968).
- [66] G. MAIER AND J. H. TELES, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).
- [67] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-phase Generation of the Unstable BrCNO Molecule and Its Stable Dibromofuroxan Dimer. HeI Photoelectron, Photoionization Mass Spectroscopy, Mid-Infrared, and *ab initio* Studies**, *J. Phys. Chem.* **99**, 6401–6409 (1995).
- [68] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Cyanogen di-N-oxide (ONCCNO): Gas Phase Generation and a HeI Photoelectron, Photoionization Mass Spectroscopy, Midinfrared, and *ab initio* Study**, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8425–8430 (1995).

- [69] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-phase Generation and Spectroscopy of the Unstable NCCNO Molecule**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1901–1902 (1995).
- [70] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Ground, Excited, and Ionic States of the NCCNO Molecule: A HeI Photoelectron, Infrared, Ultraviolet, and *ab initio* Investigation**, *J. Phys. Chem.* **100**, 16856–16863 (1996).
- [71] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Unstable Chloronitrile Oxide, ClCNO, and Its Stable Ring Dimer: Generation, Spectroscopy, and Structure**, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4939–4947 (1998).
- [72] T. BRUPBACHER, R. K. BOHN, W. JÄGER, M. C. L. GERRY, T. PASINSZKI, AND N. P. C. WESTWOOD, **Microwave Spectrum and Geometry of Cyanogen N-Oxide, NCCNO**, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 316–322 (1997).
- [73] B. GUO, T. PASINSZKI, N. P. C. WESTWOOD, K. ZHANG, AND P. F. BERNATH, **High Resolution Infrared Spectroscopy of Cyanogen N-Oxide, NCCNO**, *J. Chem. Phys.* **105**, 4457–4460 (1996).
- [74] G. MAIER, H. P. REISENAUER, U. SCHÄFER, AND H. BALLI, **C₅O₂ (1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion), ein neues Oxid des Kohlenstoffs**, *Angew. Chem.* **100**, 590–592 (1988).
- [75] A. ULRICH, **Neue Oxide des Kohlenstoffs**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1992).
- [76] F. HOLLAND, **Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie an einigen für die Astrophysik interessanten Molekülen mit kumulierten Doppelbindungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1989).
- [77] F. HOLLAND, M. WINNEWISER, G. MAIER, H. P. REISENAUER, AND A. ULRICH, **The High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectrum of the ν_4 Band System of OCCCCCO**, *J. Mol. Spectrosc.* **130**, 470–474 (1988).
- [78] A. DANTI, W. J. LAFFERTY AND R. C. LORD, **Far Infrared Spectrum of Trimethylene Oxide**, *J. Chem. Phys.* **33**, 294–295 (1960).
- [79] S. I. CHAN, J. ZINN AND W. GWINN, **Trimethylene Oxide. III. Far-Infrared Spectrum and Double Minimum Potential Function**, *J. Chem. Phys.* **44**, 1103–111 (1966).
- [80] R. A. KYDD, H. WIESER AND M. DANYLUK, **Ring Puckering Potential Functions for Normal and Deuterated Trimethylene Oxides**, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 14–17 (1972).
- [81] T. UEDA AND T. SHIMANOCHI, **Near-Infrared Band Progressions of Ring Molecules and Ring-Puckering Motion**, *J. Phys. Chem.* **47**, 5018–5030 (1967).
- [82] H. WIESER, M. DANYLUK, R. A. KYDD, W. KIEFER, AND H. J. BERNSTEIN, **Vibrational Spectra and Ring Puckering Progressions in the C-H Stretching Region of Trimethylene Oxide and Several Deuterated Analogs**, *J. Chem. Phys.* **61**, 4380–4393 (1974).
- [83] G. BÁNHEGYI, P. PULAY AND G. FOGARASI, **Ab Initio Study of the Vibrational Spectrum and Geometry of Oxetane -I. Interpretation of the Spectra**, *Spectrochim. Acta* **39A**, 761–769 (1983).

Kapitel 2

FOURIER-TRANSFORM-SPEKTROSKOPIE IM INFRAROTEN SPEKTRALBEREICH

Die Fourier-Transform (FT)-Technik hat mit der Entwicklung leistungsfähiger Computer und schneller Algorithmen in den letzten 30 Jahren in der gesamten Spektroskopie Einzug gehalten und wird mittlerweile in fast allen spektralen Bereichen verwendet. So findet die FT-Technik in der Kernresonanz- (FT-NMR), der Mikrowellen- (FT-MW), der Infrarot- (FTIR) und der UV/VIS (FT-UV/VIS)-Spektroskopie Verwendung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Rotations-Vibrations-Spektren im mittleren Infrarot mit dem am Molekülspektroskopischen Laboratorium des Physikalisch-Chemischen-Instituts der Justus-Liebig Universität befindlichen Bruker IFS 120 HR FT-Spektrometer aufgenommen. In der Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Bereiche des infraroten Spektralbereiches, geordnet nach der Frequenz ν , der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und der Wellenlänge λ , aufgeführt:

Tabelle 2.1 Einteilung des Infraroten Spektralbereiches (IR).

	ν /THz	$\tilde{\nu}$ /cm ⁻¹	λ / μ m
Fernes Infrarot	0.6 - 6	20 - 200	500 - 50
Mittleres Infrarot	6 - 120	200 - 4000	50 - 2.5
Nahes Infrarot	120 - 360	4000 - 12000	2.5 - 0.8

In den folgenden Kapiteln werden die grundlegenden apparativen und theoretischen Konzepte der Fourier-Transform-Technik vorgestellt. Sie orientieren sich an den Darstellungen von HERRES und GRONHOLZ [1], GRONHOLZ und HERRES [2,3] sowie den Doktorarbeiten von SCHERMAUL [4] und LICHAU [5].

2.1 Die Entstehung des Interferogramms

2.1.1 Das *Michelson*-Interferometer

Im Falle der FTIR-Spektroskopie wird nicht direkt das Spektrum der absorbierenden Spezies gemessen, sondern ein Interferogramm, das eine Art kodierte Spektrum darstellt, aus dem sich durch eine Fourier-Transformation das eigentliche Spektrum berechnen läßt. Wie solch ein Interferogramm erzeugt wird und was bei Berechnung des Spektrums aus diesem berücksichtigt werden muß, wird im folgenden erläutert. Der wesentliche Teil der Optik eines FTIR-Spektrometers bildet das Interferometer. Im Bruker IFS 120 HR Spektrometer befindet sich ein sogenanntes

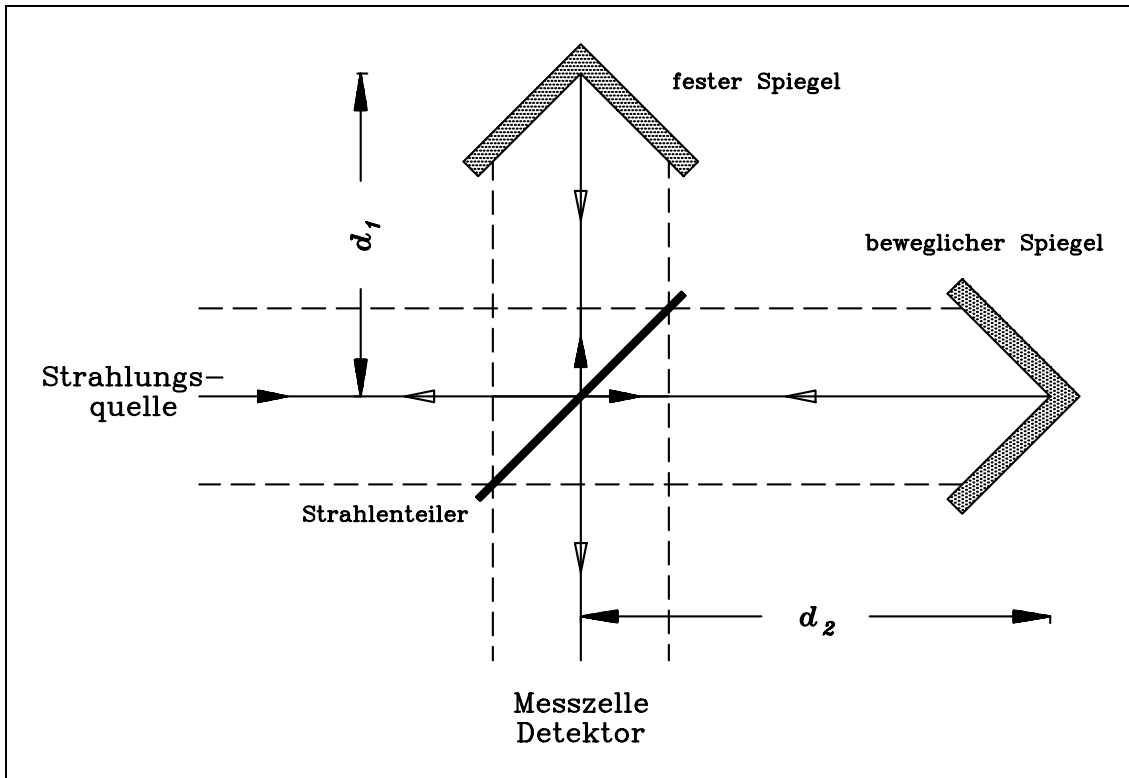


Abbildung 2.1 Schematischer Aufbau eines *Michelson*-Interferometers. Die Mitte des Strahls wird durch eine durchgezogene, die Ränder des Strahlenbündels durch gestrichelte Linien dargestellt. Entnommen aus [4].

Michelson-Interferometer. *Michelson* entwickelte diese Anordnung Ende des letzten Jahrhunderts, um die Lichtäthertheorie zu widerlegen. In der Abbildung 2.1 ist schematisch der Aufbau solch eines Interferometers dargestellt, das sich aus einem Strahlenteiler, einem festen Spiegel und einem beweglichen Spiegel zusammensetzt.

Von einer polychromatischen Lichtquelle fällt ein kollimiertes Strahlenbündel auf einen Strahlenteiler, der im Idealfall die Hälfte des Strahlenbündels durchläßt und die andere Hälfte unter einem Winkel von 90° reflektiert. Der reflektierte Anteil trifft nach einer konstanten Wegstrecke d_1 auf einen festen Spiegel, wohingegen der durchgelassene Teilstrahl auf einen beweglichen Spiegel trifft, dessen Abstand d_2 vom Strahlenteiler beträgt. Nach den Reflexionen an den Spiegeln treffen die beiden Teilstrahlen wieder auf den Strahlenteiler, wobei wieder im Idealfall 50 % durchgelassen werden und 50 % unter einem Winkel von 90° reflektiert werden. Somit gelangen 50 % (zweimal 25 %) der einfallenden Strahlung über die Meßzelle zum Detektor, wohingegen die restlichen 50 % auf die Strahlungsquelle zurückfallen.

Wie bereits erwähnt, wird die Position eines Spiegels verändert. Prinzipiell wird dieser entweder mit konstanter Geschwindigkeit (langsam beim *low-scanning*- oder schnell beim *rapid-scanning*-Modus) bewegt oder in festen Abständen kurz angehalten und dann so schnell wie möglich zum nächsten Punkt bewegt (*stepped-scanning*-Verfahren). Das Gießener Bruker IFS 120 HR Spektrometer arbeitet im Standardbetrieb mit konstanten Spiegelgeschwindigkeiten von 0.07 cm/s bis 2.5 cm/s. Durch die Änderung des Abstandes des beweglichen Spiegels wird ein Gangunterschied δ

$$\delta = 2d_2 - 2d_1, \quad (2.1)$$

zwischen den interferierenden Teilstrahlen erzeugt, so daß bei gegebener Wellenlänge λ im Fall von $\delta = n\lambda$ zur konstruktiven, im Fall von $\delta = \frac{(n+1)}{2}\lambda$ hingegen zur destruktiven Interferenz kommt. Für das am Detektor detektierte Signal $I'(\delta)$ als Funktion des Gangunterschieds kann man in Wellenzahleinheiten schreiben:

$$I'(\delta) = \int_{\tilde{\nu}=0}^{\tilde{\nu}=\infty} \frac{1}{2} B(\tilde{\nu}) [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)] d\tilde{\nu}. \quad (2.2)$$

$I'(\delta)$ stellt die vom Gangunterschied abhängige Intensität dar, welche vom Detektor gemessen wird. Die Funktion $B(\tilde{\nu})$ hängt von der Leistung der Strahlungsquelle, der Effektivität des Strahlenteilers, der Reflektivität der Spiegel und der Empfindlichkeit des Detektors ab. Alle diese Größen sind wellenzahlabhängig. Wechselwirkt die Strahlung vor der Detektion mit einem Absorber, so repräsentiert $B(\tilde{\nu})$ auch die wellenzahlabhängige Absorption dieser Substanz. $B(\tilde{\nu})$ repräsentiert somit das Spektrum, also die Intensität als Funktion der Wellenzahl. Das Interferogramm $I'(\delta)$ setzt sich aus einem konstanten Term

$$\int_{\tilde{\nu}=0}^{\tilde{\nu}=\infty} \frac{1}{2} B(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.3)$$

und einem modulierten Term

$$\int_{\tilde{\nu}=0}^{\tilde{\nu}=\infty} \frac{1}{2} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (2.4)$$

zusammen. Für die Spektrenakquisition ist lediglich der δ -abhängige Teil wichtig, der als Inter-

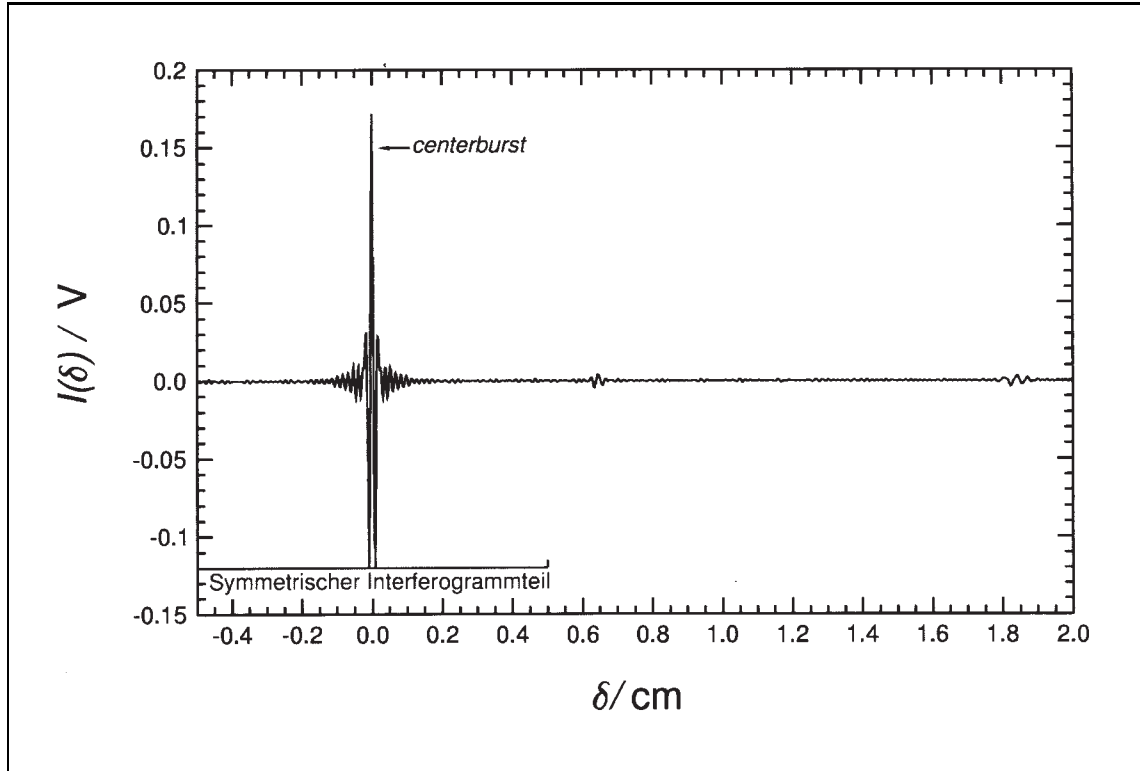


Abbildung 2.2 Das Interferogramm einer polychromatischen Strahlungsquelle. Bedingt durch die Datenakquisition bei negativem Gangunterschied entsteht ein zum Centerburst symmetrisches Interferogramm.

ferogramm $I(\delta)$ einer polychromatischen Quelle bezeichnet wird:

$$I(\delta) = \int_{\tilde{\nu}=0}^{\tilde{\nu}=\infty} \frac{1}{2} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}. \quad (2.5)$$

Wie man sehr leicht erkennt, findet konstruktive Interferenz für alle Wellenlängen im Falle von $\delta = 0$ statt, so daß an diesem Punkt maximale Intensität im Interferogramm auftritt. Das ausgeprägte Maximum wird auch als *Centerburst* bezeichnet. Es ist ein Maß für die gesamte im Spektrum enthaltene Energie. Da sich der Spiegel mit der Geschwindigkeit v_m bewegt, ist das am Detektor gemessene Signal mit der Frequenz $\nu_i = v_m \tilde{\nu}$ cosinusförmig moduliert.

In der Abbildung 2.2 ist das Interferogramm einer polychromatischen Strahlungsquelle dargestellt. Da die Spiegelbewegung aus praktischen Gründen auf einige Meter beschränkt ist, bedeutet dies, daß das unendlich lange Interferogramm abgeschnitten wird. Wie nun aus dem Interferogramm das Spektrum berechnet wird und welchen Einfluß die endliche Länge des Interferogramms auf das Spektrum besitzt, wird in den nächsten Kapiteln beschrieben.

2.1.2 Berechnung des Spektrums aus dem Interferogramm

Zentraler Bestandteil der Berechnung des Spektrums aus dem Interferogramm ist das Fourier-Theorem, das zu Beginn des 19-ten Jahrhunderts von J. B. FOURIER entwickelt wurde. Dieses Theorem besagt, daß jede periodische und auch nicht periodische Funktion $f(x)$ als Summe bzw. Integral von Sinus- und Cosinustermen dargestellt werden kann, sofern diese Funktion überall beschränkt und stückweise monoton ist:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} [a(k) \sin(kx) + b(k) \cos(kx)] dk, \quad (2.6)$$

mit

$$a(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \sin(kx) dx, \quad (2.7)$$

und

$$b(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cos(kx) dx. \quad (2.8)$$

In komplexer Form lautet das Integral:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c(k) e^{ikx} dk, \quad (2.9)$$

mit

$$c(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ikx} dx. \quad (2.10)$$

k und x sind die Integrationsvariablen. Gemäß des Theorems ist $f(x)$ eindeutig durch die Koeffizienten $a(k)$ und $b(k)$ bzw. $c(k)$ bestimmt. Handelt es sich bei der Funktion $f(x)$ um eine periodische Funktion, so kann das Integral durch eine Summe über diskrete Werte von k ersetzt werden. Vergleicht man nun die Gleichungen (2.6) und (2.5), so entsprechen sich diese, wenn der Koeffizient $a(k)$ gleich Null ist. Ersetzt man also $f(x)$ durch $I(\delta)$ und $b(k)$ durch $B(\tilde{\nu})$, so ergibt dies:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{\delta=-\infty}^{\delta=+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta, \quad (2.11)$$

und aus Symmetriegründen folgt weiter:

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_{\delta=0}^{\delta=\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (2.12)$$

Wie man erkennt, ist das Interferogramm $I(\delta)$ und das Spektrum $B(\tilde{\nu})$ über eine Fourier-Transformation miteinander verknüpft. Gleichung (2.12) zeigt außerdem, daß es theoretisch genügt, ein einseitiges Interferogramm aufzunehmen, was eine Halbierung des Spiegelweges und der Meßzeit mit sich bringt.

2.1.3 Die Entstehung der instrumentellen Linienform

Wie bereits erwähnt, wird durch die endliche Bewegung des Spiegels das Interferogramm an einem bestimmten Punkt abgeschnitten, was durch eine Multiplikation des Interferogramms mit der Boxcar-Funktion¹ mathematisch beschrieben werden kann. Der maximal mögliche optische Gangunterschied (*MOPD*) ergibt sich dann als:

$$MOPD = \delta_{max} = 2d_{max} - 2d_1. \quad (2.13)$$

Die Multiplikation des Interferogramms mit der Boxcar-Funktion entspricht der Faltung ihrer Transformierten in der Spektraldomäne. Das Faltungsprodukt zweier Funktionen $g(x)$ und $h(x)$ wird als $g(x) * h(x)$ dargestellt und ist folgendermaßen definiert:

$$g(x) * h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(z) h(x - z) dz. \quad (2.14)$$

Die Funktion $g(x)$ entspricht somit dem Spektrum $B(\tilde{\nu})$ und $h(x)$ der Fourier-Transformierten der Boxcar-Funktion. Die Fourier-Transformation der Boxcar-Funktion, $F[Boxc(\delta)]$ liefert die sogenannte sinc-Funktion:

$$F[Boxc(\delta)] = 2\delta_{max} \text{sinc}(2\pi\tilde{\nu}\delta_{max}) = 2\delta_{max} \frac{\sin(2\pi\tilde{\nu}\delta_{max})}{2\pi\tilde{\nu}\delta_{max}}. \quad (2.15)$$

Die mathematischen Zusammenhänge sind graphisch in der Abbildung 2.3 dargestellt. Dort findet man einige wichtige Fourier-Paare. Die Fourier-Transformierte der Boxcar-Funktion ist hingegen in der Abbildung 2.4 gezeigt. Sie besteht aus einem zentralen Peak, der zu beiden Seiten hin abnehmende Oszillationen aufweist. Als Folge des endlichen Interferogramms besitzt eine infinitesimale schmale Linie eine endliche Breite und die Form einer sinc-Funktion. Diese Linienprofilfunktion wird als instrumentelle Linienform (ILS, engl., Instrumental Line Shape) bezeichnet.

Die Linienbreite in halber Höhe (FWHH, engl., Full Width at Half height), der sinc-Funktion beträgt

$$FWHH \approx \frac{0.605}{\delta_{max}} = \frac{0.605}{MOPD}. \quad (2.16)$$

Wie man sieht, bestimmt der maximale Spiegelweg die Linienbreite der sinc-Funktion. Damit limitiert dieser natürlich auch das Auflösungsvermögen des Spektrometers. Unter der Auflösung

¹Definition der Boxcar Funktion:

$$\begin{aligned} Boxc(\delta) &= 1, \quad \delta_{max} \geq \delta \geq 0 \\ Boxc(\delta) &= 0, \quad \delta_{max} \leq \delta \end{aligned}$$

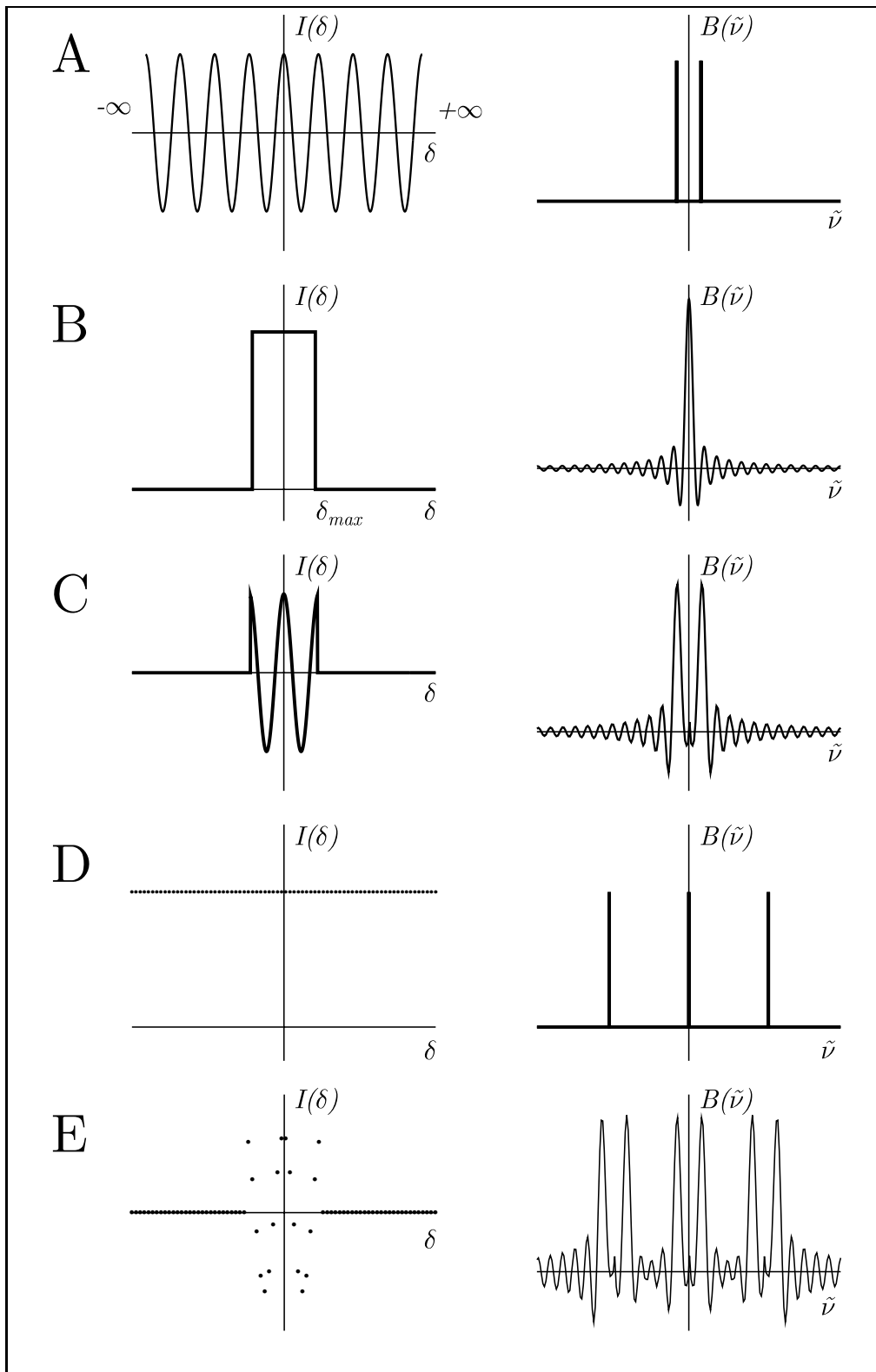


Abbildung 2.3 Wichtige Fourier-Transform Paare: links die Interferogramm-, rechts die dazugehörige Spektraldomäne. (A) Cosinusform des Interferogramms einer monochromatischen Strahlungsquelle und das korrespondierende Spektrum. (B) Die Boxcar-Funktion als Interferogramm und die Fourier-Transformierte. (C) Auswirkung der Boxcarfunktion auf das Interferogramm und Spektrum einer monochromatischen Strahlungsquelle. (D) Die Shah-Funktion und deren Fourier-Transformierte. (E) Auswirkung der Shah-Funktion auf das Interferogramm und Spektrum einer monochromatischen Quelle. Entnommen aus [6].

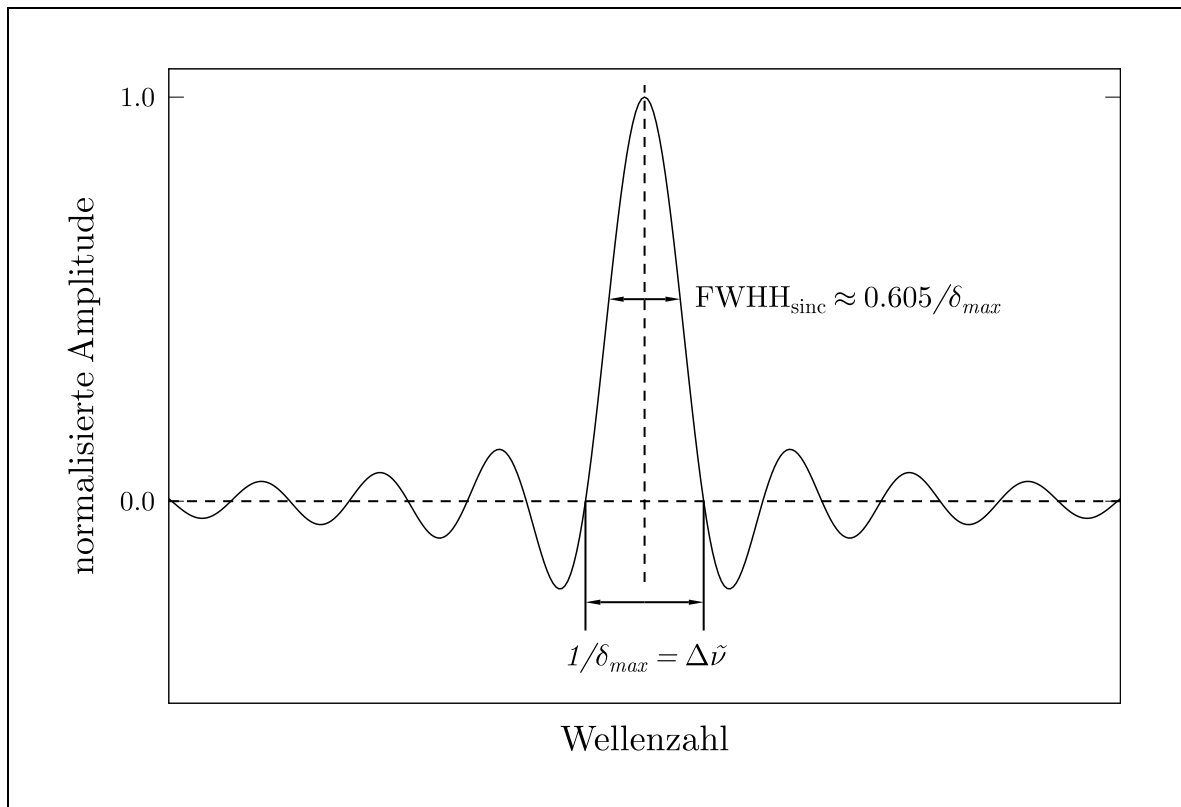


Abbildung 2.4 Die sinc-Funktion als Linienform. Sie ist das Resultat der Fourier-Transformation der Boxcar-Funktion. Entnommen aus [6].

$\Delta\tilde{\nu}$ versteht man den minimalen Abstand zweier Spektrallinien, unter dem diese noch getrennt zu erkennen sind. Nach dem Rayleigh-Kriterium sind zwei Linien noch aufgelöst, wenn das Maximum der einen Linie in das erste Minimum der anderen Linie fällt. Die Auflösung ist dann gegeben durch

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\delta_{max}}. \quad (2.17)$$

Die Firma Bruker gibt hingegen eine Auflösung von $\Delta\tilde{\nu} = 0.9/\delta_{max}$ für das IFS 120 HR Spektrometer an.

Die ausgeprägten Füße der sinc-Funktion können schwache Linien in diesem Bereich überdecken oder vortäuschen, zudem enthalten sie einen nicht zu vernachlässigenden Anteil der Intensität der Spektrallinie. Eine als Apodisierung bezeichnete Prozedur, bei der das Interferogramm mit einer anderen Funktion als der Boxcar-Funktion multipliziert wird, kann das Problem beheben.

2.1.4 Apodisierung und Selbstapodisierung

Wie man deutlich anhand der Abbildung 2.4 erkennt, weist das sinc-Linienprofil mehrere Nebenminima- und maxima auf, die beispielsweise bei einer Intensitätsauswertung erhebliche Probleme verursachen können. Aus diesem Grund wird das Interferogramm mit einer anderen Funktion, der sogenannten Apodisierungsfunktion, multipliziert und dann erst die Fourier-Transformation durchführt. In der Abbildung 2.5 sind einige Apodisierungsfunktionen und deren Auswirkungen auf die Linienform dargestellt. Der Nachteil dieser Prozedur ist, daß die Fourier-Transformierte

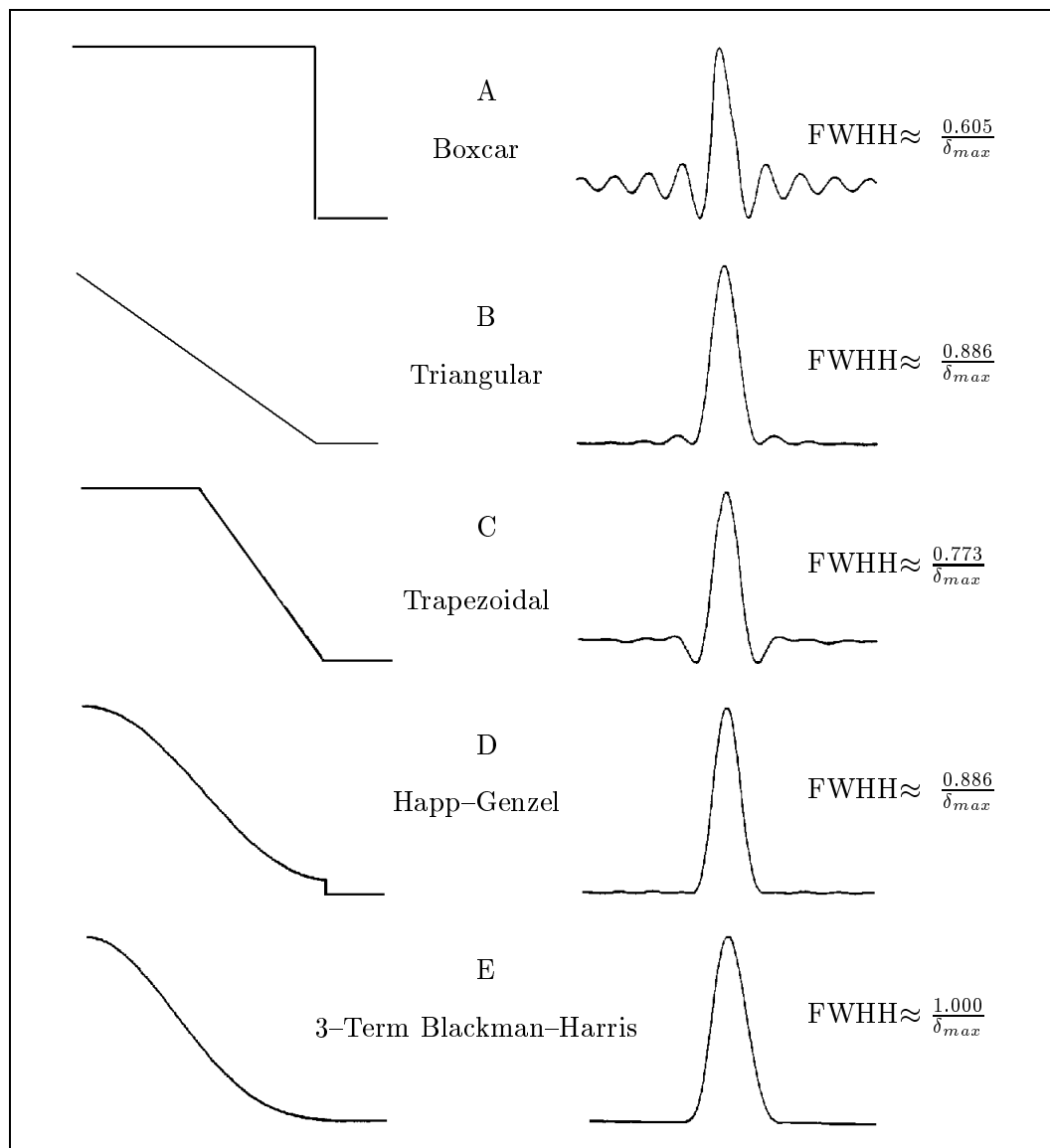


Abbildung 2.5 Eine Übersicht verschiedener Apodisierungsfunktionen. Entnommen aus [6].

dieser Funktionen größere Linienbreiten aufweisen als die sinc-Funktion, so gilt beispielsweise

$$\text{FWHH}_{\text{sinc}^2} \approx 1.3 \times \text{FWHH}_{\text{sinc}}. \quad (2.18)$$

Die sinc^2 -Funktion ist die Transformierte der Dreiecksfunktion. Die instrumentelle Auflösung des Spektrometers wird somit deutlich verschlechtert. Letztendlich muß man also einen Kompromiß zwischen Auflösung und Linienform eingehen. Bei sämtlichen im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren wurde auf eine Apodisierung verzichtet, da die Linienform hauptsächlich durch die Dopplerverbreiterung dominiert war. Sämtliche Spektren wurden mit einer etwas höheren Auflösung als die Dopplerbreite gemessen. Ein weiterer Effekt, der die maximal erreichbare instrumentelle Auflösung limitiert, wird Selbstapodisierung genannt. Dieser Effekt kommt wie folgt zustande: Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Strahlungsquelle und der endlichen Öffnung der Apertur nach dieser Quelle, gelangt kein wirklich perfekt paralleles Strahlenbündel in das Interferometer. Die Situation ist in der Abbildung 2.6 schematisch gezeigt. Der Zentralstrahl und der Randstrahl bilden zusammen den Divergenzwinkel α . In Abhängigkeit der Auslenkung

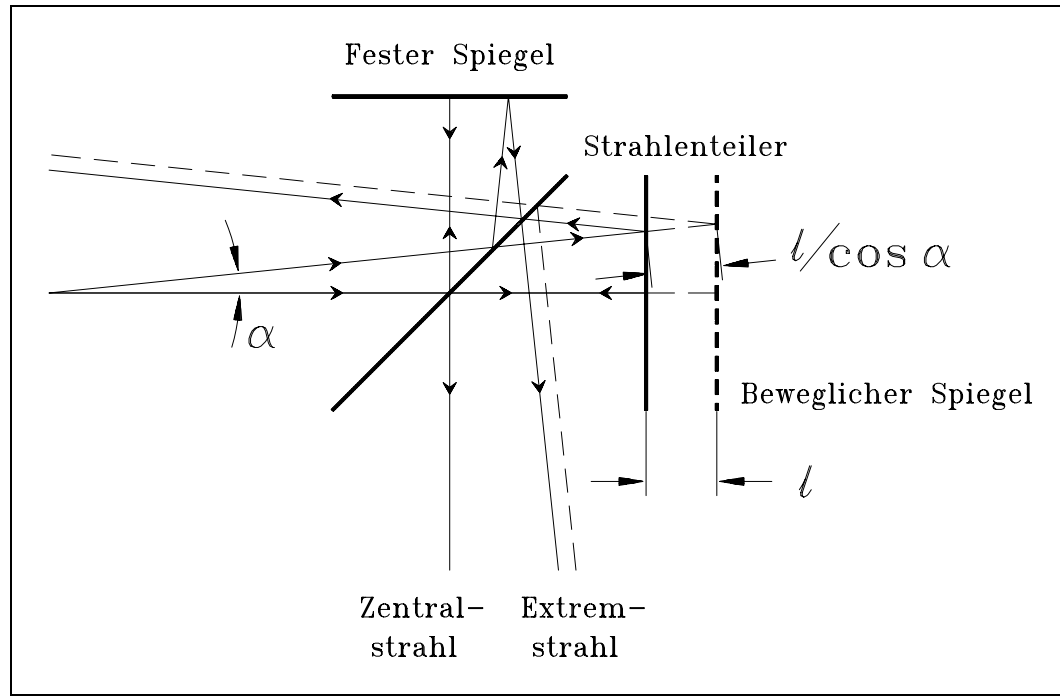


Abbildung 2.6 Mechanismus der Selbstapodisierung eines divergenten Strahlenbündels. Entnommen aus [6].

l des beweglichen Spiegels resultiert somit ein relativer Gangunterschied δ' :

$$\delta' = \frac{2l}{\cos \alpha} - 2l = 2l \frac{1 - \cos \alpha}{\cos \alpha}. \quad (2.19)$$

Entwickelt man die Cosinus-Funktion in einer Taylorreihe, bricht diese nach dem ersten Glied ab

$$\cos \alpha \approx 1 - \frac{\alpha^2}{2} \quad (2.20)$$

und legt die Bedingung $\alpha \ll 1$ zugrunde, so vereinfacht sich die Beziehung zu

$$\delta' = 2l \frac{\alpha^2}{2} = l\alpha^2. \quad (2.21)$$

Beträgt nun der Gangunterschied zwischen dem Rand- und Zentralstrahl eine halbe Wellenlänge, so kommt es zu deren Auslöschung. Mit zunehmenden Spiegelweg treten immer mehr Randstrahlen in destruktive Interferenz mit den Zentralstrahlen, bis schließlich die am Detektor detektierte Intensität gänzlich verschwindet. Eine weitere Verlängerung des Spiegelweges bringt somit natürlich keinen weiteren Auflösungsgewinn. Je kleiner die Wellenlänge wird, desto kleiner muß der Divergenzwinkel sein, um eine bestimmte Auflösung $\Delta\tilde{\nu}$ zu erreichen. Soll eine maximale Auflösung $\Delta\tilde{\nu}$ bei einer maximalen Wellenlänge λ_{max} bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu}_{max} = 1/\lambda_{max}$ erreicht werden, so berechnet sich der maximale Divergenzwinkel α_{max} zu:

$$l\alpha_{max}^2 = \frac{\alpha_{max}^2}{2\Delta\tilde{\nu}} = \frac{1}{2\tilde{\nu}_{max}}, \quad (2.22)$$

$$\alpha_{max} = \sqrt{\frac{\Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{max}}}. \quad (2.23)$$

Durch ausreichend kleine Aperturen kann man dem Effekt der Selbstapodisierung entgegenwirken. Es muß dabei allerdings berücksichtigt werden, daß somit auch Intensität verloren geht und

das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N, engl., Signal to Noise) sich verschlechtert.

Neben der Selbstapodisierung hat auch die vorhandene Strahlendivergenz einen kleinen Einfluß auf die Position der Absorptionslinien. Diesen Einfluß kann man sich wie folgt vorstellen: Geht man von monochromatischer Strahlung einer Lichtquelle aus, so erzeugen, bedingt durch den zusätzlichen Gangunterschied δ' , Rand- und Zentralstrahlen unterschiedliche Interferogramme, wodurch in der Spektraldomäne eine Wellenzahlverschiebung entsteht.

2.2 Die Diskrete Fourier-Transformation (DFT)

2.2.1 Digitalisierung und Aliasing

Um das am Detektor gemessene kontinuierliche Interferogramm mittels eines Computer auswerten zu können, muß dieses digitalisiert werden. Dazu wird nach kleinen Intervallen der konstanten Länge d jeweils ein Meßwert eingelesen. Dieser Prozeß entspricht mathematisch der Multiplikation des kontinuierlichen Interferogramms mit der Shah-Funktion (vgl. Abbildung 2.3). Die Digitalisierung darf natürlich nur so erfolgen, daß keinerlei Information verlorengeht. Das Nyquist-Theorem besagt, daß jede sinusartige zeit- oder frequenzabhängige Funktion ohne Informationsverlust digitalisiert werden kann, wenn die Digitalisierungsfrequenz mindestens doppelt so groß wie die Bandbreite ist. Die Bandbreite entspricht der Differenz aus maximaler und minimaler Wellenzahl des Meßbereiches.

Eine Folge der Digitalisierung des Interferogrammes ist, daß bei der Fourier-Transformation von einem Integral zu einer Summe übergegangen werden muß. Das bedeutet, daß die kontinuierlichen Größen δ im Interferogramm und $\tilde{\nu}$ im Spektrum durch die diskreten Stützpunkte $n d$ bzw. $k \tilde{\omega}$ ersetzt werden müssen. Die Gleichung (2.12) ist somit zu ersetzen durch:

$$B(k\tilde{\omega}) = 2 \sum_{n=0}^{N-1} I(nd) \cos(2\pi kn/N) . \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} N &: \text{Zahl der digitalisierten Meßpunkte,} \\ n, d &= 0, 1, 2, 3, \dots, N-1. \end{aligned}$$

Im Bruker IFS 120 HR Spektrometer befindet sich ein Helium-Neon-Laser der monochromatischen Wellenzahl $\tilde{\nu} = 15\,798.002\,5 \text{ cm}^{-1}$, der das *Michelson*-Interferometer durchläuft. Anhand des cosinusförmigen Interferogrammes dieser Laserstrahlung erfolgt die Digitalisierung (Sampling), die bei ganzzahligen Vielfachen der Nulldurchgänge erfolgt. Der freie spektrale Bereich, das auf einmal meßbare Intervall in Wellenzahlen, beträgt somit rund 7900 cm^{-1} .

Die Multiplikation des kontinuierlichen Interferogrammes mit der Shah-Funktion entspricht in der Spektraldomäne der Faltung des Spektrums mit der Shah-Funktion im Intervall $1/d$, so daß sich das Spektrum in den Abständen $1/d$ unendlich oft wiederholt. Wird die Digitalisierungsfrequenz kleiner gewählt als es gemäß dem Nyquist-Theorem erforderlich ist, so tritt das Aliasing Phänomen auf, bei dem sich zwei wiederholende Spektren überlagern und somit Artefakte im Spektrum auftauchen. Dies kann man sich wie folgt verdeutlichen: wenn bei einer Digitalisierungsfrequenz $2\nu_{max}$ Strahlung der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{max} + \tilde{\nu}_1$ in das Interferometer und auf den Detektor gelangt, so taucht diese Wellenzahl zusätzlich bei $\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_1$ im Spektrum auf. Dieses Signal wird also durch Faltung in dem betrachteten Spektralbereich vorgetäuscht. Aus

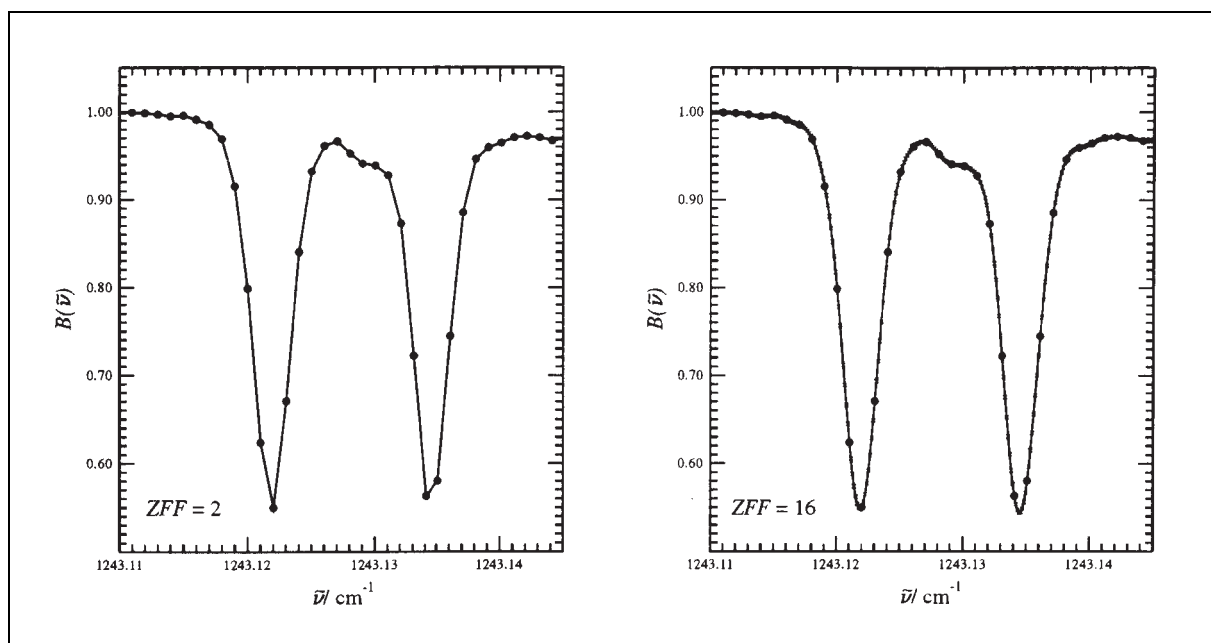


Abbildung 2.7 Darstellung des Picket-Fence- und Zerofilling-Effektes. Das linke Spektrum wurde mit einem Zerofillingfaktor $ZFF = 2$ erzeugt, wohingegen das rechte mit $ZFF = 16$ erzeugt wurde. Die aus der Messung erhaltenen Stützpunkte sind durch dicke Punkte, die durch Zerofilling erzeugten durch kleine Kreuze gekennzeichnet. Entnommen aus [4].

diesem Grund müssen entsprechende optische und elektronische Filter zur Spektrenakquisition verwendet werden.

2.2.2 Der Picket-Fence (Lattenzaun)-Effekt und Zerofilling

Ein weiteres Problem der Fourier-Transform Spektroskopie stellt der sogenannte Zaunlattenefekt (Picket-Fence-Effekt) dar. Befinden sich im kontinuierlichen Interferogramm Frequenzen, die genau zwischen zwei Stützstellen liegen, so kann in der Spektraldomäne deren Intensität deutlich unterbewertet werden, zudem erscheinen diese oft mit seltsamen Formen. Durch die Digitalisierung erscheint das Spektrum somit wie durch einen Lattenzaun betrachtet (Picket-Fence). Dieser Effekt kann durch das Zerofilling kompensiert werden. Dabei werden an das Interferogramm Nullen angehängt und somit eine Erhöhung der Punkte pro Wellenzahl im Spektrum erzielt. Das Zerofilling entspricht somit einer Interpolation in der Spektraldomäne, hat aber keinen Einfluß auf Linienform oder Auflösung. In der Abbildung 2.7 ist der Effekt graphisch dargestellt.

Im allgemeinen werden an ein Interferogramm mit N Punkten $(2^{m-1} - 1)N$ Nullen angehängt. Der Zerofillingsfaktor ZFF ist dann durch

$$ZFF = 2^{m-1} \quad (2.25)$$

gegeben. Das Zerofilling kann auch nachträglich durchgeführt werden. Das sogenannte Postzerofilling wird direkt in der Spektraldomäne durchgeführt. Nach Gleichung (2.25) benötigt die diskrete Fourier-Transformation für jede Wellenzahl N Multiplikationen und $N - 1$ Additionen. Definiert man eine Rechenoperation als ein Multiplikation gefolgt von einer Addition, so müssen N^2 Rechenoperationen für jeden Datenpunkt durchgeführt werden. Durch die rasante Computerentwicklung und die Entwicklung schnell durchfuehrbarer Algorithmen in den letzten 30 Jahren ist die Rechenzeit für eine Fourier-Transformation um rund zwei Größenordnungen gesunken. Entscheidend für die zunehmend schnellere Berechnung der Fourier-Transformation,

der sogenannten Fast-Fourier-Transformation (FFT), ist die Entwicklung des COOLEY-TUKEY-Algorithmus Mitte der sechziger Jahre dieses Jahrhunderts, mit dem die Anzahl an Rechenoperationen auf $N \log_2 N$ reduziert werden konnte [7].

2.3 Die Phasenkorrektur

Durch verschiedene instrumentelle Einflüsse, die den sogenannten Phasenfehler verursachen, ist ein reales zweiseitiges Interferogramm nicht mehr exakt spiegelsymmetrisch zu $\delta = 0$. Die Asymmetrie eines Interferogramms wird im wesentlichen durch zwei Effekte verursacht:

- Der erste Datenpunkt wird nicht beim Gangunterschied $\delta = 0$ sondern im Abstand ϵ digitalisiert, da der Spiegel niemals so genau positioniert werden kann, daß $\delta = 0$ ist. Wird der erste Datenpunkt etwa bei $\delta = -\epsilon$ aufgenommen, so gilt für das Interferogramm:

$$I(\delta) = \int_{\delta=0}^{\delta=+\infty} \frac{1}{2} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}(\delta - \epsilon)]. \quad (2.26)$$

- Optische und elektronische Bauteile rufen wellenzahlabhängige Phasenverschiebungen $\theta(\tilde{\nu})$ hervor, so daß für das Interferogramm geschrieben werden kann:

$$I(\delta) = \int_{\delta=0}^{\delta=+\infty} \frac{1}{2} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}(\delta - \epsilon) - \theta(\tilde{\nu})]. \quad (2.27)$$

Berücksichtigt man nun das Additionstheorem der trigonometrischen Funktionen, so wird deutlich, daß bedingt durch die zusätzlichen Phasenwinkel Sinusterme im Interferogramm auftreten. Die Fourier-Transformation der Cosinus- und Sinus-Terme in die Spektraldomäne führt zu einem komplexen Spektrum $C(k\tilde{\omega})$, das sich aus einem Realteil $\mathcal{R}[C(k\tilde{\omega})]$ und einem Imaginärteil $\mathcal{F}[C(k\tilde{\omega})]$ zusammensetzt:

$$C(k\tilde{\omega}) = \mathcal{R}[C(k\tilde{\omega})] + i \mathcal{F}[C(k\tilde{\omega})] = B(k\tilde{\omega}) \exp i\Theta(k\tilde{\omega}), \quad (2.28)$$

wobei für den Phasenwinkel $\Theta(k\tilde{\omega})$ gilt:

$$\Theta(k\tilde{\omega}) = \epsilon + \theta(k\tilde{\omega}). \quad (2.29)$$

Für die spektrale Information $B(k\tilde{\omega})$ ergibt sich nach Gleichung (2.24) in komplexer Form:

$$B(k\tilde{\omega}) = 2 \sum_{n=0}^{N-1} I(nd) \exp -(i 2\pi kn/N), \quad (2.30)$$

so daß für das komplexe Spektrum gilt:

$$C(k\tilde{\omega}) = 2 \sum_{n=0}^{N-1} I(nd) \exp -(i 2\pi kn/N) \exp i\Theta(k\tilde{\omega}). \quad (2.31)$$

Um $B(k\tilde{\omega})$ aus $C(k\tilde{\omega})$ zu berechnen, wird eine Phasenkorrektur durchgeführt. Dazu wird das Interferogramm in einem kleinen Bereich zusätzlich bei negativem Gangunterschied δ aufgenommen. Aus dem kurzen zweiseitigen Interferogramm kann nun also der Real- und Imaginärteil berechnet werden. Das Phasenspektrum ergibt sich somit zu:

$$\Theta(k\tilde{\omega}) = \arctan \frac{\mathcal{F}[C(k\tilde{\omega})]}{\mathcal{R}[C(k\tilde{\omega})]}. \quad (2.32)$$

Somit erhält man $B(k\tilde{\omega})$ bei bekanntem Phasenspektrum nach Gleichung (2.28). Eine andere Methode stellt die Berechnung von $B(k\tilde{\omega})$ aus dem Powerspektrum $P(k\tilde{\omega})$ dar. Beide Größen sind wie folgt miteinander verknüpft:

$$B(k\tilde{\omega}) = \sqrt{P(k\tilde{\omega})} = \sqrt{\mathcal{R}^2[C(k\tilde{\omega})] + \mathcal{F}^2[C(k\tilde{\omega})]}. \quad (2.33)$$

Das reelle Spektrum ergibt sich also als Wurzel des Powerspektrums. Der gesamte Vorgang der Spektrenakquisition kann wie folgt zusammengefaßt werden:

- Aufnahme des Interferogramms.
- Multiplikation des Interferogramms mit einer Apodisierungsfunktion.
- Zerofilling.
- Diskrete Fourier-Transformation als Fast-Fourier-Transformation.
- Phasenkorrektur.

Anschließend hat man ein sogenanntes Einkanalspektrum vorliegen, aus dem mittels Division mit dem Einkanalspektrum der leeren Meßzelle [Background, $BGR(\tilde{\nu})$] das Transmissionsspektrum $T(\tilde{\nu})$ erhalten wird:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{B(\tilde{\nu})}{BGR(\tilde{\nu})} \quad (2.34)$$

Die Genauigkeit der aus FTIR-Spektren ermittelten Linienpositionen gibt an, inwieweit diese Linienpositionen mit den wahren Linienpositionen übereinstimmen (Eine Definition des Begriffes Genauigkeit findet man bei [8]). Eine hohe Genauigkeit der Linienpositionen ist nur dann gewährleistet, wenn eine externe Kalibration der Spektren durchgeführt wird. Die endliche Divergenz des IR-Strahles der Strahlungsquelle, ein nicht exakt justierter Helium-Neon-Laser oder Schwankungen der Laserfrequenz können diese Ungenauigkeiten verursachen. Daher werden parallel zur eigentlichen Messung, die Spektren von Substanzen aufgenommen, deren Linienpositionen sehr genau aus anderen Meßverfahren bekannt sind. Aus dem Vergleich der gemessenen mit den theoretischen Linienpositionen wird ein Kalibrationsfaktor bestimmt, mit dem das Spektrum kalibriert wird.

2.4 Vorteile der FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie zeichnet sich durch eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen IR-spektroskopischen Methoden aus. Diese sind im folgenden kurz aufgelistet:

- Jaquinot-Vorteil: Da zur gleichen Zeit der gesamte Bereich des Spektrums gemessen wird entfällt der Monochromator, daher ist die Ausgangsleistung und die Empfindlichkeit wesentlich höher.
- Fellgett-Vorteil: Da alle Wellenzahlen auf einmal gemessen werden hat man einen Zeitvorteil; in der gleichen Meßzeit kann somit ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt werden.
- Connes-Vorteil: Mit dem integrierten Helium-Neon-Laser wird eine interne Kalibration erzielt, die bis zu einer Genauigkeit von 0.01 cm^{-1} eine weitere Kalibration überflüssig macht.
- Alle instrumentellen Einflüsse auf das Spektrum können vorausberechnet werden, da die Theorie der FT-Spektrometer sehr genau untersucht ist.

2.5 Das hochauflösende FT-Spektrometer Bruker IFS 120 HR

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen im MIR-Bereich wurde das hochauflösende IFS 120 HR-Spektrometer der Firma Bruker verwendet [9]. Mit dem Bruker-Spektrometer sind Messungen im Bereich von 5 cm^{-1} bis $45\,000\text{ cm}^{-1}$, also dem Bereich der Millimeterwellen bis zum nahen Ultraviolett, möglich. Der maximal mögliche Gangunterschied des Spektrometers beträgt rund 5.42 m . Nach dem Rayleigh-Kriterium entspricht dies einer maximalen Auflösung von rund $0.001\,85\text{ cm}^{-1}$. Die Firma Bruker gibt die maximale Auflösung mit $0.001\,66\text{ cm}^{-1}$ an.

Das gesamte Spektrometer ist modular aus insgesamt sechs Kammern aufgebaut, die mittels einer Rotationspumpe evakuiert werden, um störende Hintergrund-Absorptionen zu minimieren. Im folgenden werden die einzelnen Module näher beschrieben:

A Die Quellenkammer mit einem Eingang für Emissionsexperimente (EP). Für die verschiedenen Wellenzahlenbereiche existieren insgesamt vier Strahlungsquellen (S1-S4), die rechnergesteuert über einen drehbaren Spiegel ausgewählt werden. Die Wahl einer geeigneten Apertur (AP) erfolgt ebenfalls mittels des Rechners.

- Eine Quecksilber-Hochdrucklampe für den Fern-Infrarot Bereich (FIR) zwischen rund 5 cm^{-1} und 400 cm^{-1} .
- Einen Globar, ein durch Anlegen einer elektrischen Spannung zum Glühen gebrachter Siliciumcarbid Stab, für das ferne Infrarot (FIR) und den mittleren Infrarot Bereich (MIR) zwischen 100 cm^{-1} und $5\,000\text{ cm}^{-1}$.
- Eine Wolfram-Lampe für den Nah-Infrarot (NIR) und sichtbaren Bereich (VIS) zwischen $3\,000\text{ cm}^{-1}$ und $25\,000\text{ cm}^{-1}$.
- Eine Xenon-Lampe für den VIS und nahen ultravioletten (UV) Bereich zwischen $10\,000\text{ cm}^{-1}$ und $45\,000\text{ cm}^{-1}$.

B In der Interferometerkammer wird die divergente Strahlung zunächst kollimiert und trifft dann auf einen geeigneten Strahlenteiler (BS). Zudem befindet sich ein Filterwechsler (FC) für optische Filter, die den Meßbereich eingrenzen, sowie der Helium-Neon-Laser samt Photodioden und zwei Ausgänge für externe Meßzellen in dieser Kammer.

C Die Scannerkammer mit dem beweglichen Spiegel.

D Die Probenkammer für Messungen mit kleinen Absorptionszellen bis zu 30 cm Länge sowie weiteren Ausgängen für externe Meßzellen.

E Die Detektorkammer kann bis zu vier interne Detektoren aufnehmen (D1-D4), darüberhinaus existieren zwei Ausgänge für externe Detektoren (EP).

F Die Absorptionszelle.

G Die externe Detektorkammer wurde nachträglich in Gießen angefertigt und kann entweder mit internen (D6) oder externen Detektoren (D5) benutzt werden.

Als Detektoren werden im FIR Bereich Halbleiter-Bolometer auf Silicium- oder Germanium-Basis verwendet. Diese Bolometer werden mittels flüssigem Helium gekühlt. Die auftreffende Infrarotstrahlung bringt eine geringfügige Erwärmung des Halbleiters mit sich, die zu einer Veränderung der Leitfähigkeit führt, was gemessen wird.

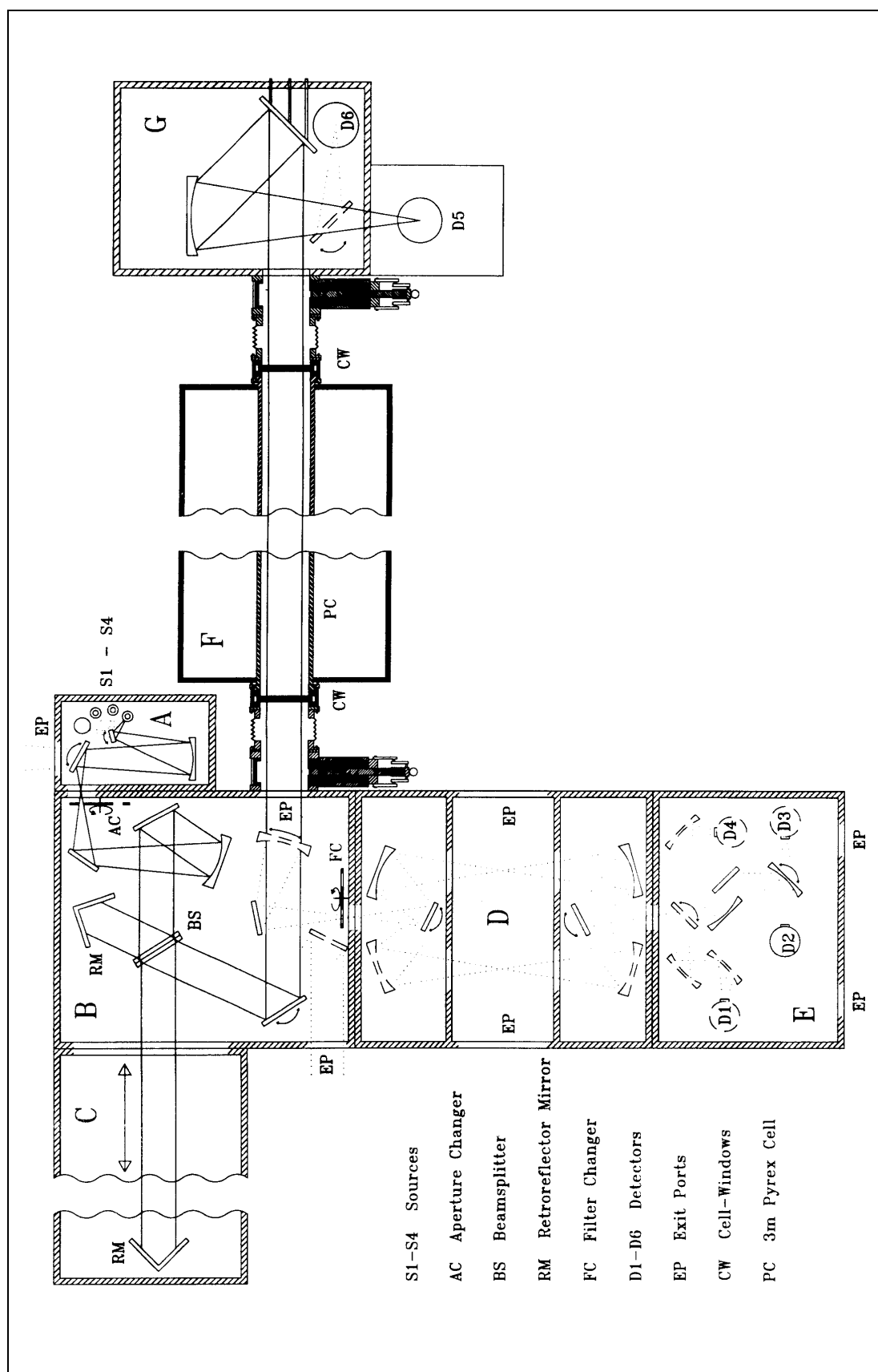


Abbildung 2.8 Aufbau des FTIR-Spektrometers mit externer Absorptionszelle. Entnommen aus [10].

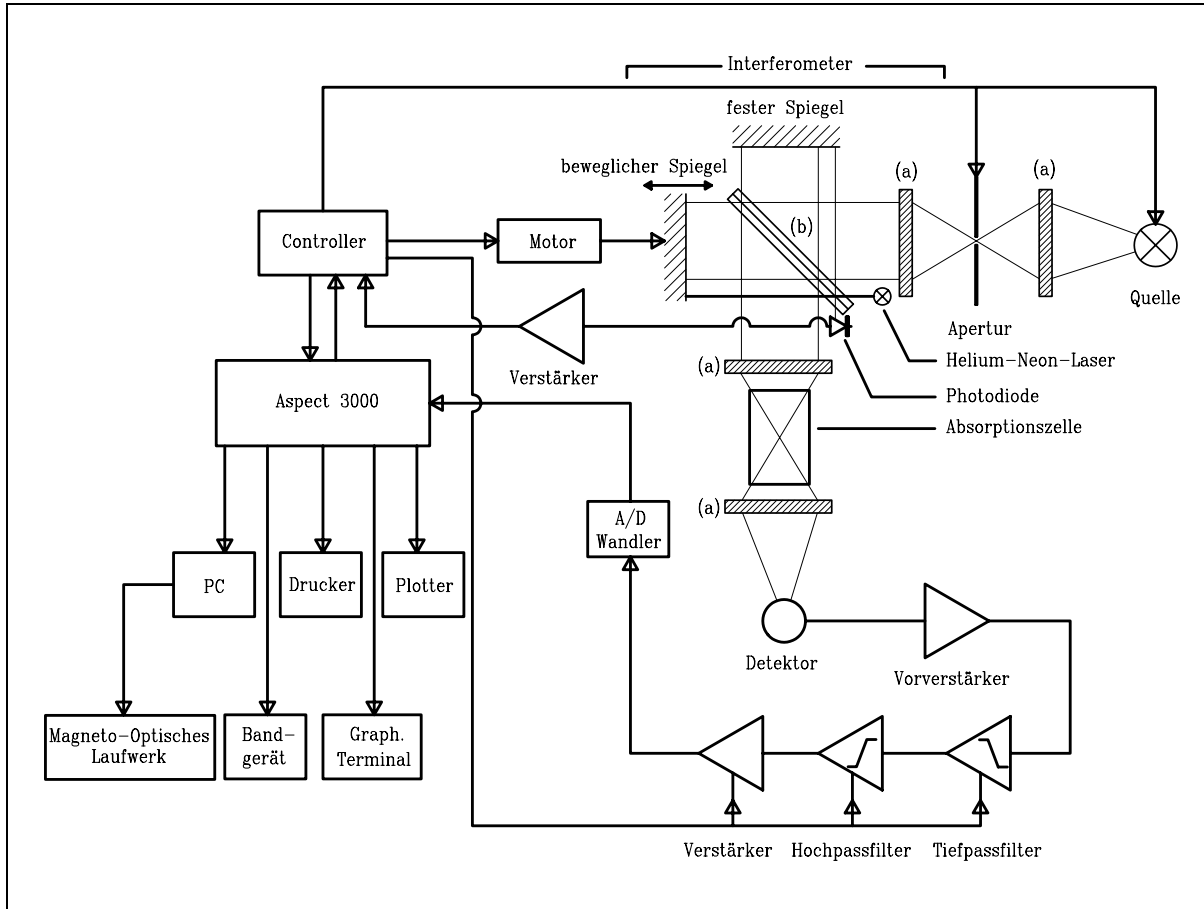


Abbildung 2.9 Blockschaltbild des Bruker IFS 120 HR Spektrometers. Entnommen aus [4].

Im mittleren Infrarot unterhalb von 2000 cm^{-1} werden GeCu-Halbleiterdetektoren verwendet, die ebenfalls mit flüssigem Helium gekühlt werden. Oberhalb dieses Bereiches werden InSb-Halbleiter verwendet. Durch das Auftreffen der Infrarotstrahlung wird bei diesen Halbleitern Elektronen in das Leitungsband überführt, wodurch wiederum eine Änderung der Leitfähigkeit einhergeht. Oberhalb von rund 10000 cm^{-1} werden Siliciumhalbleiter-Detektoren verwendet. Ein Blockschaltbild der Spektrometers und dessen Peripherie ist in der Abbildung 2.9 dargestellt. Das Detektorsignal wird vorverstärkt, elektronisch gefiltert und nochmals vorverstärkt, bevor es zu einer Analog-Digital(A/D)-Wandlerkarte gelangt. Die Auflösung dieser Karte beträgt 2^{16} bit. Das von dieser Karte kommende Signal wurde ursprünglich mit einem ASPECT 3000 Computer unter dem Betriebssystem ADAKOS weiterverarbeitet. Dieser Computer ist mittlerweile durch einen 486-PC ersetzt, der mit einem Bruker Vektorprozessor ausgestattet ist. Mit dem Programm OPUS wird die A/D-Wandlerkarte ausgelesen und anschließend das Spektrum berechnet. Darüberhinaus bietet die Software eine Vielzahl von Rechenoperationen zur Bearbeitung der Spektren.

2.6 Literaturverzeichnis

- [1] W. HERRES AND J. GRONHOLZ, **Datenverarbeitung in der FT-IR-Spektroskopie. Teil 1: Datenaufnahme und Fourier-Transformation**, *Comp. Anw. Lab.* **5**, 352–356 (1984).
- [2] J. GRONHOLZ AND W. HERRES, **Datenverarbeitung in der FT-IR-Spektroskopie**.

- Teil 2: Einzelheiten der Spektrenberechnung**, *Comp. Anw. Lab.* **6**, 418–425 (1984).
- [3] J. GRONHOLZ AND W. HERRES, **Datenverarbeitung in der FT-IR-Spektroskopie. Teil 3: Über einige nützliche Operationen im Interferogramm- und Zeitbereich**, *Comp. Anw. Lab.* **5**, 230–240 (1985).
- [4] R. SCHERMAUL, **Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie an Knallsäure und H_2O_2** , *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).
- [5] H. LICHAU, **Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von kovalenten Fulminaten und Heterokumulenen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).
- [6] J. W. G. SEIBERT, **Computerunterstützte hochauflösende Spektroskopie instabiler Moleküle: Beiträge zu Struktur und Dynamik von $\text{C}^{15}\text{NC}^{15}\text{N}$ und zur Bestimmung von N_2O_5 in der Atmosphäre**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1995).
- [7] J. W. COOLEY AND J. W. TUKEY, **An Algorithm for the Machine Calculation of Complex Fourier Series**, *Math. Comp.* **19**, 297–301 (1965).
- [8] P. R. BEVINGTON, **Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences**, McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
- [9] **IFS 120 HR User's Manual**, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe (1989).
- [10] R. SCHERMAUL, J. W. G. SEIBERT, G. CH. MELLAU, AND M. WINNEWISSER, **Variable-Temperature 3-m Absorption Cell developed for Spectroscopic Measurements of Gases**, *Appl. Optics* **35**, 2884–2890 (1996).

Kapitel 3

ASPEKTE DER SPEKTROSKOPIE AN KALTEN MOLEKÜLEN IN DER GASPHASE

Die Molekülspektroskopie in der Gasphase eröffnet dem Physiko-Chemiker die Möglichkeit, Aussagen über die Struktur, die interne Dynamik und die Dynamik chemischer Prozesse von Molekülen machen zu können. Unter gewöhnlichen experimentellen Bedingungen können diese Molekülspektren sehr komplex und daher schwer oder gar nicht interpretierbar sein. Die Komplexität der erhaltenen Spektren kann durch die Molekülgröße oder durch eine besondere interne Dynamik, wie beispielsweise dem Vorhandensein einer energetisch tiefliegenden Knickschwingungs-, Torsions- oder Puckeringbewegung, bedingt sein. Die Population solcher energetisch niedrigliegender Zustände führt zum Auftreten heißer Banden, den sogenannten *hot bands*. Die Abkühlung eines zu untersuchenden Probegases bietet jedoch die Möglichkeit, sehr komplexe Spektren entscheidend zu vereinfachen, da die Temperatur die Verteilung der Moleküle auf die Energiezustände beeinflusst. Dies läßt sich anhand des *Boltzmannschen* Verteilungsgesetzes [1]

$$N_i = N_j \exp[-(E_i - E_j)/kT], \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} N_i, N_j &: \text{Anzahl der Moleküle in den Zuständen } i \text{ bzw. } j, \\ E_i, E_j &: \text{Energie des Zustandes } i \text{ bzw. } j, \\ T &: \text{Temperatur,} \\ k &= 1.380\,658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} [2]. \end{aligned}$$

erkennen. Durch die Kühlung wird die Population des Grundzustandes erhöht, die Intensität von Fundamentalübergängen nimmt zu, wohingegen durch die Absenkung der Besetzungszahl der angeregten Zustände die Intensität der *hot bands* herabgesetzt wird. Durch die erzielte Rotationskühlung werden sich überlagernde Banden separiert, zudem nimmt die Dopplerverbreiterung der Absorptionslinien mit der Wurzel der Temperatur ab [1]:

$$\Delta\nu = \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 R T}{M}}, \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \Delta\nu &: \text{Doppler-Verbreiterung,} \\ \nu &: \text{Übergangsfrequenz,} \\ c &: \text{Lichtgeschwindigkeit } (c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}) [2], \\ R &: \text{Gaskonstante } (R = 8.314\,510 \text{ J K}^{-1}) [2], \\ T &: \text{Temperatur,} \\ M &: \text{Molmasse.} \end{aligned}$$

Die Reduzierung der Linienbreiten ermöglicht wiederum Messungen mit höherer instrumenteller Auflösung, wodurch unter Umständen verborgene Strukturen im Spektrum hervorgebracht werden können. Darüberhinaus kann durch das Absenken der Meßtemperatur die Lebensdauer reaktiver oder instabiler Verbindungen erhöht werden und somit überhaupt erst eine spektroskopische Beobachtung dieser Spezies ermöglicht werden.

Die Kühlung eines spektroskopisch zu untersuchenden Gases kann je nach Problemstellung in gekühlten Absorptionszellen, in Stoßkühlungs- oder Hüllstromzellen oder aber in Überschallstrahlen bzw. Molekularstrahlen erfolgen. Die erwähnten Kühlungstechniken werden im folgenden kurz vorgestellt. Weiterhin kennt man ebenfalls Kühlungsprozesse, die durch Laserstrahlung induziert werden. Darauf soll jedoch nicht näher eingegangen werden; es wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [3].

3.1 Kühlbare Absorptionszellen

Das Kühlungsprinzip kühlbarer Absorptionszellen ist recht simpel. Das zu kühlende Probengas wird über Zuleitungen in die Zelle eingebracht, wo es sich durch inelastische Stöße mit der kalten Zellenwand und in nachfolgenden Stößen untereinander abkühlt. Eine Vielzahl von Absorptionszellen, die unterhalb von Raumtemperatur arbeiten, sind bisher beschrieben worden. Auf der einen Seite existieren Meßzellen, die je nach Siedepunkt des Kryogens nur bei bestimmten Temperaturen betrieben werden können, wie beispielsweise die Absorptionszellen von WATANABE und WELSH [4] sowie MCKELLAR *et al.* [5]. Als Kryogene wurden verflüssigte Gase wie Stickstoff oder Argon verwendet. Auf der anderen Seite existieren Meßzellen, die in einem weiten Temperaturbereich arbeiten, wobei der Zellkörper entweder von einem Kühlmantel umgeben oder mit Kühlrohren umwickelt ist, durch die die Kühlflüssigkeit, beispielsweise ein ausgesuchtes Silikonöl, gepumpt wird [6–10]. Sowohl die Kühlmantel-Absorptionszellen als auch die durch Kühlrohre gekühlten Zellen ohne Heizsystem weisen oftmals Temperaturinhomogenitäten über die Länge der Zelle auf. SCHERMAUL [11, 12] entwickelte daher eine temperaturvariable 3 m-Absorptionszelle aus einem Pyrex-Rohr, das von Kühlrohren und einem Heizsystem umgeben ist. Das Heizsystem besteht aus 16 computergesteuerten Heizelementen und Thermoelementen, die über die ganze Zelle verteilt sind. Die Grundidee der Temperaturregulierung der in einem Sandbad gelagerten Zelle besteht in der Kühlung durch flüssigen oder gasförmigen Stickstoff, während die 16 voneinander unabhängigen Heizelemente einen vorgegebenen Wert durch Gegenheizen realisieren. Kupferleitungen verteilen den Stickstoff entlang der Zelle und um diese herum. Die praktikablen Meßtemperaturen liegen zwischen 123 K und 423 K mit Abweichungen von rund ± 0.5 K über die gesamte Zellenlänge. Der schematische Aufbau des gesamten Systems, das auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist in der Abbildung 3.1 wiedergegeben. Ein schönes Beispiel, das den möglichen Kühlungseffekt der Zelle zeigt, ist das von KUNZMANN [13] im FIR-Bereich erhaltene Ring-Puckering-Bandensystem des Oxetanmoleküls. Die bei Zimmertemperatur praktisch nicht aufgelösten Q-Zweige sind bei 200 K weitestgehend rotationsaufgelöst zu sehen.

Generell ist die Temperaturlimitierung gekühlter Absorptionszellen durch den Dampfdruck des spektroskopisch zu charakterisierenden Gases bestimmt, da auch Helium als Kryogen verwendet werden kann. Es zeigt sich jedoch, daß zum einen die meisten Probengase bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ausfrieren, zum anderen oberhalb dieser Temperatur oftmals keine entscheidende Vereinfachung der Spektren erzielt wird. Es ist daher eine Notwendigkeit, Kühlungs-

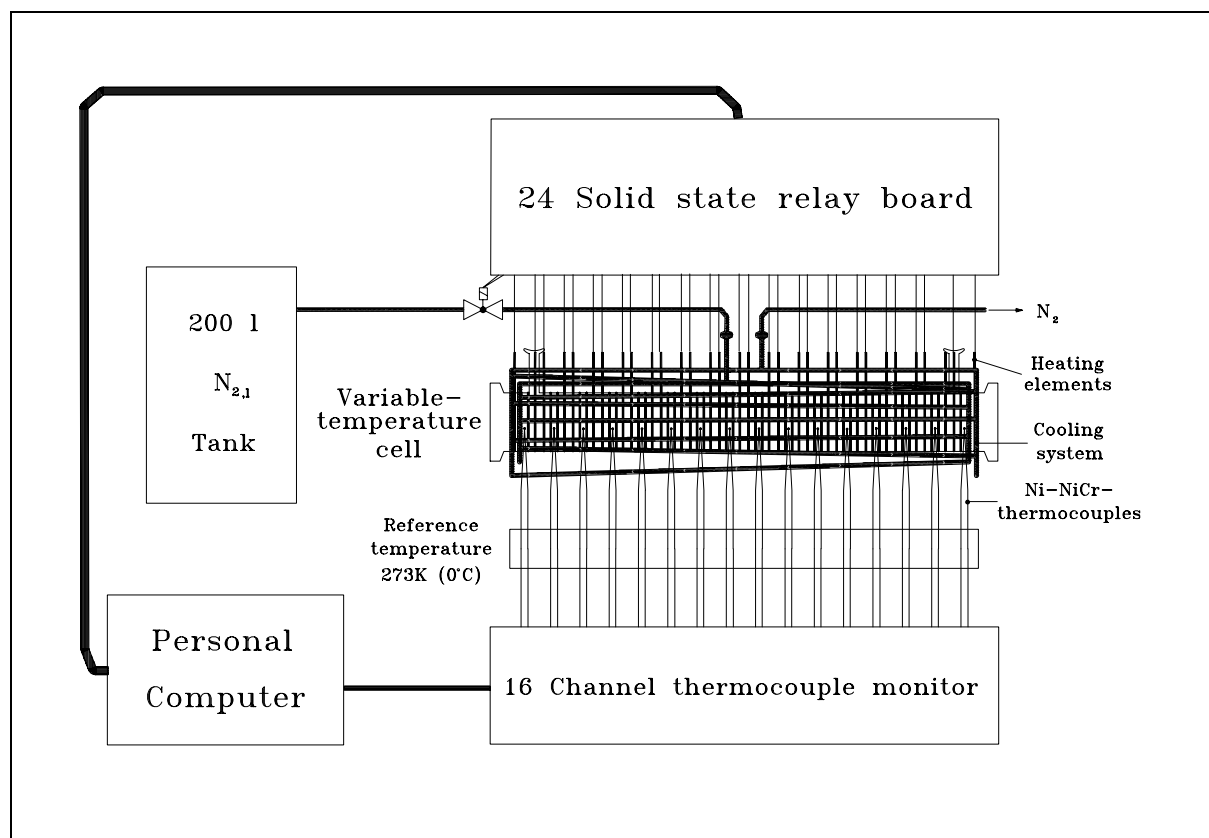


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der Temperaturregelung der Gießener 3 m-Absorptionszelle [11].

techniken zu finden, die es erlauben, Moleküle voneinander zu isolieren, um Kondensation zu vermeiden, oder gar Gase abseits des thermodynamischen Gleichgewichtes abzukühlen.

3.2 Die Stoßkühlungs- und Hüllstromtechnik

Im Falle der Stoßkühlungstechnik (*Collisional Cooling*) strömt die zu untersuchende Substanz über eine meist geheizte Düse in eine gekühlte Zelle, die ein auch bei sehr tiefen Temperaturen nicht kondensierbares Puffergas enthält (meist Helium, aber auch Stickstoff). Durch Stöße mit dem kalten Puffergas verlieren die zu untersuchenden Moleküle Energie und weisen schließlich nahezu die gleiche Temperatur wie das Kryogen-Gas auf. Während der Diffusion durch das kalte Puffergas können die Moleküle dann spektroskopisch charakterisiert werden, bevor sie die Zellwand erreichen und dort kondensieren. Erstmals wurde die Stoßkühlungstechnik von MESSER und DELUCIA [14] angewandt, die für das System CO-He Rotationstemperaturen von einigen Kelvin erreichten. Die Stoßkühlungsmethode ermöglicht das Erreichen sehr niedriger Temperaturen, da das Probegas sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und somit der Gleichgewichtsdampfdruck, der bei den meisten Substanzen unterhalb der Temperatur des flüssigen Stickstoffs sehr klein ist, keine Limitierung darstellt.

BARNES *et al.* [15] kombinierten ein FTIR-Spektrometer mit einer flüssig Stickstoff gekühlten Stoßkühlungszelle. Die erzielte Temperatur betrug 95 K, wohingegen die Rotationstemperatur der gemessenen CO_2 -Moleküle zu 110 K bestimmt wurde. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von BALL *et al.* [16] an C_2H_2 , N_2O und $CClF_3$ im Gießener Molekülspektroskopischen

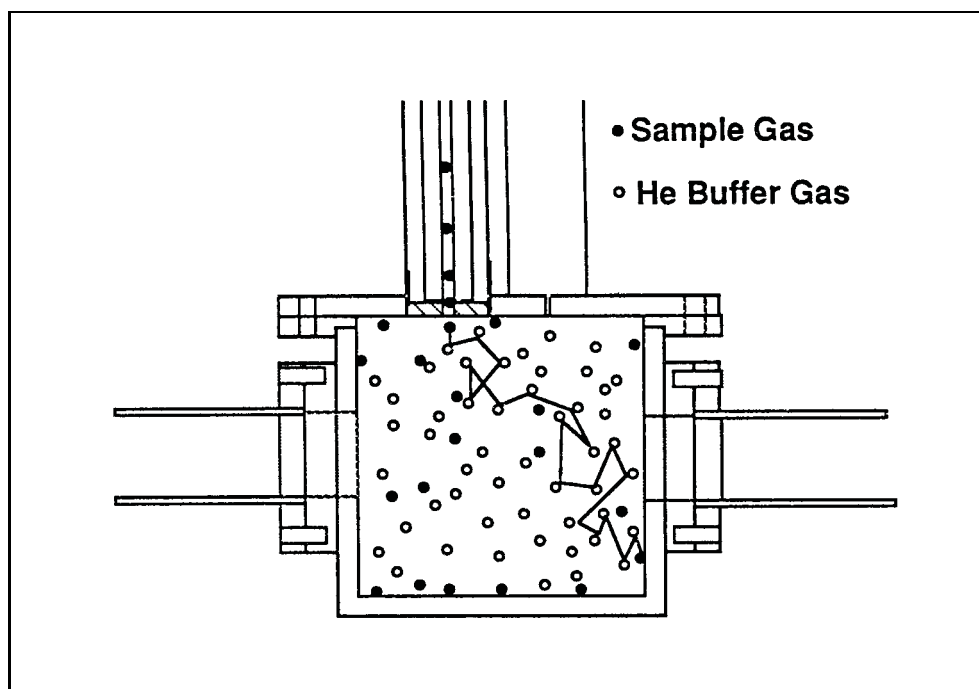


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung des *Collisional Cooling* Prinzips.

Laboratorium durchgeführt. Zu Beginn der 90er Jahre wurde erstmals das Konzept der sogenannten Hüllstromtechnik (*Enclosive Flow Cooling*) vorgestellt [17]. Dabei strömt sowohl das zu untersuchende Probengas als auch das kalte Puffergas in die Meßzelle ein. Das Puffergas wird von der Zellwand in die Zelle eingebracht und strömt zunächst senkrecht zur Zellachse, der Gasfluß knickt dann in Richtung der Zellachse ab, wobei das Puffergas das über eine Düse eingeführte Probengas umschließt. Dadurch wird die Diffusion und die Kondensation des zu untersuchenden Gases an der Zellwand nahezu verhindert. Es ergibt sich schließlich ein axialsymmetrisches Flußprofil. Im Vergleich zur Stoßkühlungstechnik werden höhere Teilchenzahldichten in der kalten Zone erreicht und auch die Absorptionsweglänge ist – bedingt durch die für die Strömung benötigten Zelldimensionen – größer. Allerdings existieren bisher überwiegende Hüllstromzellen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, da aufgrund der verwendeten Zelldimensionen eine Kühlung mit Helium sehr aufwendig und teuer ist. Die Charakterisierung der gemessenen Probengase erfolgte sowohl FTIR-spektroskopisch [18] als auch mittels Diodenlaserspektroskopie (TDL) [19]. Dabei wurden für verschiedene Probengase (CO_2 , CH_4 und CHF_3) Rotationstemperaturen von rund 100 K erzielt.

3.3 Grundlagen der Molekularstrahltechnik

Die mannigfaltigen Aspekte der Spektroskopie von Molekularstrahlen spiegeln sich in einer Vielzahl von Review-Artikeln, wie beispielsweise den von ANDERSON *et al.* [20], LEVY [21–23] und QUACK [24], wider. Seit den Arbeiten von KANTROWITZ und GREY [25], KISTIAKOWSKY und SLICHTER [26] und BECKER und BIER [27] wurden theoretische und experimentelle Aspekte von Molekularstrahlen umfassend untersucht und ihre Anwendung für physikalisch-chemische Experimente, insbesondere im Rahmen der Molekülspektroskopie, studiert.

Die Moleküle eines Gases besitzen im thermodynamischen Gleichgewicht eine Energieverteilung, die durch die *Boltzmann*-Verteilung beschrieben werden kann. Spektroskopische Untersuchungen an solchen Gasen ergeben somit immer Informationen von molekularen Ensembles, die sich über

die erreichbaren Energiezustände verteilen. Aus den in Kapitel 3.1 genannten Gründen ist es aber oftmals wünschenswert, Spektroskopie an zumindest nahezu isoenergetischen Molekülen zu betreiben. Mit Hilfe der Molekularstrahltechnik gelingt es, solche näherungsweise isoenergetischen Moleküle in hoher Teilchenzahldichte zu erzeugen, da durch die Molekularstrahlexpansion die ungeordnete thermische Bewegung der Teilchen teilweise in eine gerichtete Bewegungsform überführt wird. Prinzipiell werden drei Arten von Molekularstrahlen unterschieden:

- *Effusiver Molekularstrahl (thermischer Strahl)*: Die mittlere freie Weglänge λ_0 der Moleküle in der Expansionsquelle ist wesentlich größer als der Durchmesser D der Expansionsöffnung (Düse). Die Austrittswahrscheinlichkeit der einzelnen Teilchen nimmt mit der Geschwindigkeitskomponente in Strahlrichtung zu, so daß die kinetische Energie der Teilchen im Strahl gegenüber denen in der Quelle erhöht ist. Die typischen Teilchengeschwindigkeiten im Strahl entsprechen ungefähr der Schallgeschwindigkeit. Die Abkühlung der Moleküle und die Teilchenzahldichte im Strahl sind vergleichsweise gering, eine sphärische räumliche Molekülverteilung im Strahl wird erzielt.
- *Freier Überschallstrahl (supersonic free jet)*: Bei der freien Expansion ist die mittlere freie Weglänge λ_0 des zu expandierenden Gases wesentlich kleiner als der Düsendurchmesser D . Durch die adiabatische Expansion wird das Gas so lange abgekühlt, bis eine molekulare Bewegung ohne Stöße erreicht wird. Die Teilchen erreichen dabei sehr hohe Molekulargeschwindigkeiten. Eine starke Abkühlung wird erreicht. Die freie Expansion führt zu einem sehr divergenten Molekularstrahl, dessen Querschnitt eine ellipsoide Verteilung der Moleküle aufweist.
- *Molekularstrahl (supersonic molecular beam)*: Ein Molekularstrahl im eigentlichen Sinne ist ein kollimierter freier Überschallstrahl, also ein freier Überschallstrahl, bei dem die divergenten Molekülstrahlanteile durch geeignete Aperturen ausgeblendet werden.

Im folgenden wird sowohl eine freie Expansion als auch eine freie kollimierte Expansion mit dem Begriff *Molekülstrahl* bzw. *Molekularstrahl* beschrieben.

In der Abbildung 3.3 sind die Expansionsmethoden schematisch dargestellt. T und E beschreiben die Temperatur und die thermische Energie der Teilchen im Strahl. Die mit 0 indizierten Größen beschreiben die Eigenschaften des Gases im Reservoir. \bar{u} stellt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Molekülstrahls dar. Die Erzeugung eines Molekülstrahls erfordert ein Reservoir, in dem sich ein zu untersuchendes Probengas unter einem relativ hohen Druck P_0 befindet, ein Expansionsvolumen, in dem ein relativ niedriger Druck P_1 herrscht, eine Düse mit einer kleinen Öffnung des Durchmesser D und Pumpen ausreichender Pumpleistung, um einen hinreichend hohen Druckgradienten aufrechtzuerhalten. Wird nun das zu untersuchende Probengas in das Expansionsvolumen expandiert, so erfolgt eine adiabatische Kühlung der internen Freiheitsgrade der Gasmoleküle. Dies bedeutet, daß die Energie der internen Freiheitsgrade zu einem gewissen Teil in Translationsenergie in die Expansionsrichtung, die im folgenden mit x bezeichnet wird, transferiert wird. Die Enthalpiebilanz dieses Expansionsprozesses lautet:

$$H_0 = H_1 + \frac{1}{2} m v_x^2, \quad (3.3)$$

$$\begin{array}{ll} H_0 & : \text{ Enthalpie des Gases vor der Expansion,} \\ H_1 & : \text{ Enthalpie des Gases nach der Expansion,} \\ \frac{1}{2} m v_x^2 & : \text{ kinetische Energie des Gases in Richtung der Expansion.} \end{array}$$

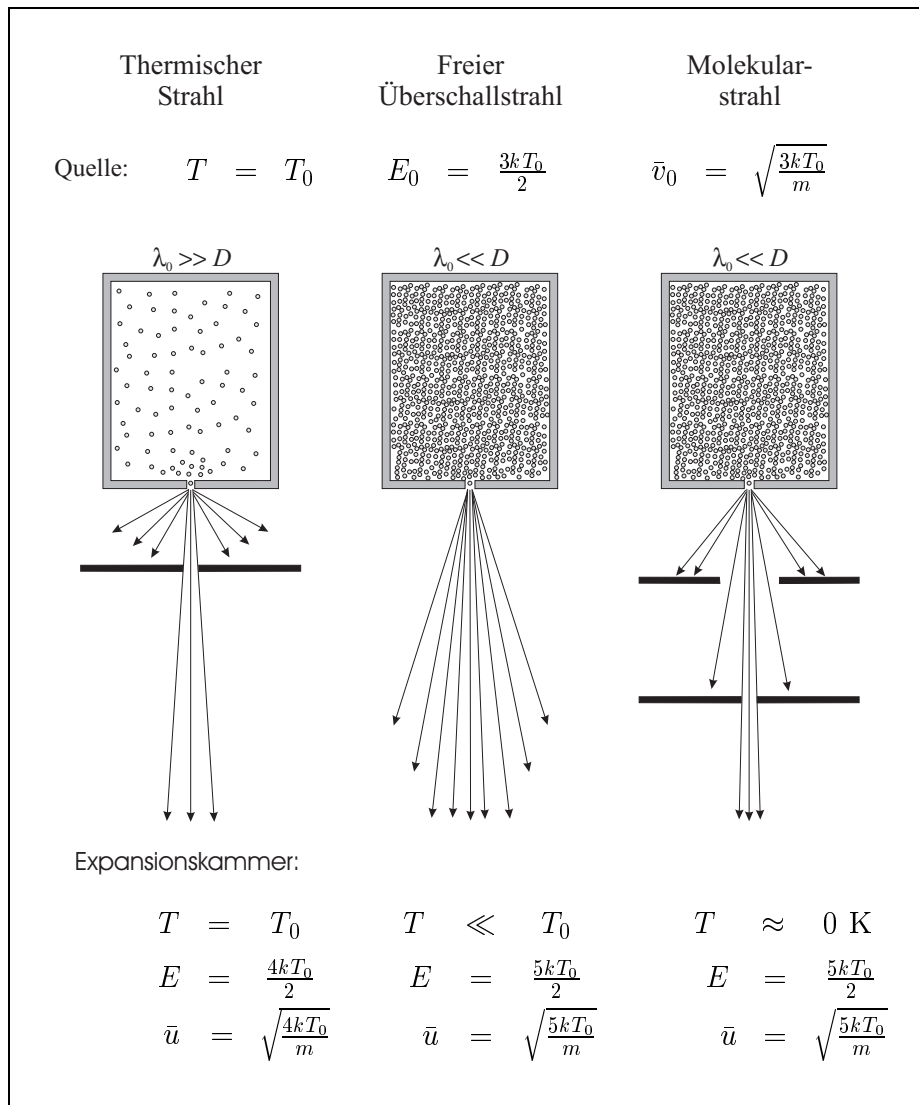


Abbildung 3.3 Vergleich eines effusiven thermischen Molekülstrahls mit einem freien und einem kollimierten Überschallstrahl. Sämtliche mit 0 indizierte Variablen sind Meßgrößen des Reservoirs. T_0 ist die Temperatur des Gases im Reservoir, E_0 stellt die mittlere kinetische Energie der Moleküle im Reservoir dar, λ_0 ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle, wohingegen \bar{v}_0 für die mittlere Teilchengeschwindigkeit im Reservoir steht. D repräsentiert den Durchmesser der Expansionsöffnung. T steht für die Temperatur, E für die mittlere kinetische Energie und \bar{u} für die mittlere Flußgeschwindigkeit der Moleküle in der Expansionszone. M_A repräsentiert die Machzahl der Expansion. Nach [28]

Der Expansionsprozeß ist dabei nahezu isentropisch. Die Voraussetzung für einen merklichen Kühlungseffekt ist, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle im Reservoir λ_0 viel kleiner als der Lochdurchmesser der Düse D ist:

$$\lambda_0 \ll D. \quad (3.4)$$

In diesem Fall ist die Stoßhäufigkeit in der Nähe der Düsenöffnung hoch, wobei die Wahrscheinlichkeit für Moleküle das Reservoir zu verlassen mit der Größe der Geschwindigkeitskomponente ihrer Stoßpartner in Richtung der Expansion zunimmt. Dies führt zu einer Monochromatisierung der Geschwindigkeitsverteilung im Molekülstrahl. Auf molekularer Ebene wird ein zusätzlicher Kühlungseffekt durch Stoßprozesse, die gleichzeitig interne Energie in Translationsenergie überführen, erzielt. Ein weiterer Kühlungsmechanismus stellt die geometrische Kühlung der translatorischen Freiheitsgrade dar [21]. Im Verlauf einer Überschallexpansion versammeln

sich Moleküle mit kleiner Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung in der Nähe der Jet-Achse, wohingegen die Moleküle, die eine große Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Expansionsrichtung besitzen, sich weiter entfernt von dem Zentrum des Molekularstrahls anhäufen. Daher wird mit zunehmenden Abstand x von der Düse die Verteilung der senkrechten Geschwindigkeitskomponenten bezogen auf ein Volumenelement verkleinert und diese Freiheitsgrade gekühlt. Durch Zweierstöße werden die verschiedenen Freiheitsgrade dann ins Gleichgewicht gebracht; somit weisen die senkrechten und parallelen Geschwindigkeitskomponenten die gleichen Temperaturen auf. Ab einem gewissen Punkt wird die Dichte im Jet jedoch so gering, so daß praktisch keine Stöße mehr stattfinden und die parallele Geschwindigkeitskomponente konstant bleibt und sich nur die hierzu senkrechten translatorischen Freiheitsgrade weiter abkühlen.

Entscheidend für die Abkühlung der verschiedenen Freiheitsgrade sind die Stoß- bzw. Wirkungsquerschnitte σ_i . Da die Wirkungsquerschnitte der Vibration und Translation $\sigma_{vib-trans}$ sowie der Vibration und Rotation $\sigma_{vib-rot}$ wesentlich kleiner sind als die der Rotation und Translation $\sigma_{rot-trans}$, erfolgt die Depopulation der Schwingungsniveaus weit weniger effektiv als die der Rotationsniveaus. Da im allgemeinen die Wirkungsquerschnitte für die Energieübertragung von Rotationsenergie in Translationsenergie kleiner sind als die für elastische Stöße, kann die Rotationsenergie während der Expansion nicht vollständig abgegeben werden. Dies hat zur Konsequenz, daß nach der Expansion Rotation und Translation nicht mehr miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen. Da aber im allgemeinen die Wirkungsquerschnitte der verschiedenen Rotationen $\sigma_{rot-rot}$ größer sind als $\sigma_{rot-trans}$, kann man die Verteilung der Rotationszustände näherungsweise durch eine *Boltzmann*-Verteilung beschreiben und ihr eine Rotationstemperatur T_{rot} zuordnen (vgl. Kapitel 4.2.2.3).

Der Überschallstrahl bildet durch Stöße mit warmen Hintergrundgasmolekülen, das sind Probengasmoleküle, die sich durch Wandstöße aufheizen, eine Schockwelle aus. Diese konzentrische Schockwelle umgibt den axialsymmetrischen isentropen Molekülstrahl und schützt ihn vor dem Eindringen warmer Hintergrundgasmoleküle [29]. Die Schockwelle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung x nennt man *Mach-Scheibe*. Die Lage der *Mach-Scheibe* läßt sich näherungsweise berechnen zu [30]:

$$x_m = 0.67 D \sqrt{\frac{P_0}{P_1}}, \quad (3.5)$$

- x_M : Abstand der *Mach-Scheibe* von der Düsenöffnung,
- D : Durchmesser der Düsenöffnung,
- P_0 : Druck des Gases im Reservoir,
- P_1 : Druck im Expansionsvolumen.

Im Verlauf der Expansion nimmt sowohl die Temperatur als auch die Dichte des Gases mit zunehmendem Abstand x von der Düse ab. Ab einem gewissen Punkt geht die kontinuierliche Expansion (isentropisch) in eine molekulare Expansion (nicht-isentropisch) über. Ab diesem Punkt sind die axiale Geschwindigkeitsverteilung und die Machzahl M_A

$$M_A = \frac{\bar{u}}{v_s}, \quad (3.6)$$

- \bar{u} : mittlere Strömungsgeschwindigkeit der Moleküle,
- v_s : lokale Schallgeschwindigkeit

eingefroren. Die lokale Schallgeschwindigkeit und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit werden durch

$$v_s = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \frac{RT}{M}}, \quad (3.7)$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{5 RT_0}{M}}, \quad (3.8)$$

- C_p : Molwärme bei konstantem Druck,
 C_v : Molwärme bei konstantem Volumen,
 R : allgemeine Gaskonstante, $R=8.314\,510 \text{ J K}^{-1}$ [2],
 T : lokale Temperatur im Jet,
 T_0 : Reservoirtemperatur,
 M : Molmasse,

definiert [28]. Die sogenannte terminale Machzahl M_{AT} wird also bei $x \gg D$ erreicht, für ein einatomiges Gas kann sie näherungsweise berechnet werden zu [30]:

$$M_{AT} = 133 (P_0 D)^{0.4}, \quad (3.9)$$

wobei der Druck in der Einheit Atmosphäre und der Düsendurchmesser in der Einheit Zentimeter einzusetzen ist. Für die Abhängigkeit der Machzahl M_A vom Abstand x zur Düse findet sich die empirisch ermittelte Beziehung [31]:

$$M_A = M_A(0) - \frac{1}{2} \frac{\gamma + 1}{[(\gamma - 1) M_A(0)]}, \quad (3.10)$$

mit

$$M_A(0) = A \left(\frac{x}{D} \right)^{\gamma-1}, \quad (3.11)$$

- $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, das Verhältnis aus Molwärme bei konstantem Druck
 und Molwärme bei konstantem Volumen,
 $A = A(\gamma)$, $A = 3.26$ für einatomige Gase,
 x : Abstand zur Düse, bei dem M_A bestimmt wird,
 D : Durchmesser der Düse.

Prinzipiell werden drei charakteristische Zonen in einem Molekülstrahl unterschieden [29], die kurz stichwortartig beschrieben werden:

- *Bereich der kontinuierlichen Strömung*: Isentropischer Bereich der Expansion, hohe Stoßraten, Gleichgewicht der internen Freiheitsgrade, beschreibbar durch die Methoden der Strömungsdynamik.
- *Übergangsbereich der Strömung*: Verlust des Gleichgewichtes der Freiheitsgrade, Depopulation energetisch angeregter Zustände.
- *Freie molekulare Strömung*: Die Stoßrate der Moleküle geht gegen Null, daher kann nach Gleichung (3.3) $H_1 = 0$ nicht erreicht werden, die Population der Energiezustände ist eingefroren.

Die Abhängigkeit der Temperatur T des Molekularstrahles vom Abstand x zur Düse kann nach KANTROWITZ und GREY [25] unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.10) und (3.11) beschrieben werden als

$$T = T_0 \times \left[1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_A^2 \right]^{-1}. \quad (3.12)$$

wobei die einzelnen Größen die folgende Bedeutung besitzen:

$$\begin{aligned}
T &: \text{Temperatur des Molekularstrahles,} \\
T_0 &: \text{Temperatur des Reservoirgases,} \\
M_A &: \text{Machzahl des Molekularstrahles,} \\
\gamma &= \frac{C_p}{C_v}.
\end{aligned}$$

Kontinuierlich durchgeführte Expansionen werden wiederum unterschieden: Im Falle einer sogenannten *Fenn*-Typ-Expansion wird für einen konstant sehr niedrigen Druck P_1 in der Expansionskammer gesorgt, um Stöße mit warmen Hintergrundgasmolekülen zu verhindern und somit ein mögliches Aufheizen des Molekülstrahls zu vermeiden. Da sehr kleine Drücke in der Expansionskammer realisiert werden müssen, ist die *Fenn*-Typ-Expansion nur für gut pumpbare Gase mit mittlerem oder hohem Molekulargewicht geeignet. Damit wiederum ist die minimal erreichbare Jet-Temperatur durch Komplexbildung limitiert und nicht durch die Pumpleistung. Bei der sogenannten *Campargue*-Typ-Expansion liegt der Druck in dem Expansionsvolumen typischerweise zwischen 10^{-2} Torr und 1 Torr, also rund zwei bis drei Größenordnungen höher als bei der *Fenn*-Typ-Expansion. Die Machscheibe befindet sich somit wesentlich dichter an der Düsenöffnung und die sich ausbildende Schockwelle schützt die kalte isentropische Zone vor Stößen mit warmen Hintergrundgasmolekülen. Für die *Campargue*-Typ-Expansion sind geringere Pumpleistungen nötig und die Dimension der Expansionskammer kann kleiner gewählt werden.

Die Abschätzung von Stoßhäufigkeiten sowohl in der Expansionsdüse als auch innerhalb des Molekülstrahls selbst ist gerade in Hinblick auf die Untersuchung instabiler oder reaktiver Moleküle von besonderer Bedeutung. Zum einen kann ein Eindruck darüber gewonnen werden, wieviele Stöße solche Molekül erleiden müssen, bevor sie spektroskopisch erfaßt werden können; somit können unter Umständen Rückschlüsse auf die Mischungsverhältnisse mit inerten Gasen gezogen werden. Zum anderen kann im Falle einer– beispielsweise pyrolytischen– Herstellung der reaktiven Moleküle innerhalb der Düse Düsenform und -dimension abgeschätzt werden. Wie bereits erwähnt, nimmt mit zunehmendem Abstand x von der Düse sowohl die Temperatur als auch die Dichte des expandierenden Gases rapide ab. Daher muß ebenfalls die Stoßhäufigkeit stark abnehmen. Als Grundlage zur Berechnung solcher Stoßzahlen dient eine modifizierte dreidimensionale *Maxwellsche* Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ [32]:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m (v_x - \bar{u})^2}{2 k T} \right) \exp \left(-\frac{m v_y^2}{2 k T} \right) \exp \left(-\frac{m v_z^2}{2 k T} \right) \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned}
m &: \text{Molekülmasse,} \\
k &: \text{Boltzmann-Konstante, } k=1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} [2], \\
v_x, v_y, v_z &: \text{Geschwindigkeitskomponenten in } x\text{-, } y\text{- und } z\text{-Richtung,} \\
\bar{u} &: \text{mittlere Strömungsgeschwindigkeit.}
\end{aligned}$$

Die Anzahl der Stöße eines Moleküls pro Zeiteinheit im isentropischen Kernbereich eines freien Jets Z_{ssfj} kann nach LUBMAN *et al.* [30] recht einfach aus der Stoßzahl Z_b eines kalten, in einem abgeschlossenen Volumen befindlichen Gases (*bulk gas*) beschrieben werden. Diese Stoßzahl ist gegeben durch:

$$Z_b = \sqrt{2} n_i \sigma_i \bar{v}_0. \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned}
Z_b &: \text{Zahl der Molekülstöße eines Reservoir-Gases pro Zeiteinheit,} \\
n_i &: \text{Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit,} \\
\sigma_i &: \text{mittlerer Stoßquerschnitt,} \\
\bar{v}_0 &: \text{mittlere Molekulargeschwindigkeit im Reservoir.}
\end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (3.12) ergibt sich nach LUBMAN *et al.* für die Stoßzahl im Molekularstrahl

$$Z_{ssfj} = \sqrt{2} n_i \sigma_i \bar{v}_0 \left[1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_A^2 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.15)$$

Nach SMALLEY *et al.* [33] kann die Dichte n_i des Gases im Jet als Funktion der Gasdichte im Reservoir ausgedrückt werden als

$$n_i = n_{i0} \left[1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_A^2 \right]^{-1/(\gamma-1)}, \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} n_i &: \text{Teilchenzahldichte im Molekularstrahl,} \\ n_{i0} &: \text{Teilchenzahldichte im Reservoir,} \\ M_A &: \text{Machzahl des Molekularstrahles,} \\ \gamma &= C_p/C_v. \end{aligned}$$

was zusammengekommen den folgenden Ausdruck für die Stoßhäufigkeit eines Moleküls im isentropen Kernbereich des freien Molekularstrahles liefert:

$$Z_{ssfj} = \sqrt{2} n_{i0} \sigma_i \bar{v}_0 \left[1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_A^2 \right]^{(-1/2)[(\gamma+1)/(\gamma-1)]}. \quad (3.17)$$

Interessant in diesem Zusammenhang ist der von LUBMAN *et al.* [30] durchgeführte Vergleich der Stoßzahlen eines Reservoir-Gases Z_b , eines effusiven Molekularstrahles Z_{eb} , eines freien Molekularstrahles Z_{ssfj} und eines kollimierten Molekularstrahles Z_{ssmj} . Für die gleiche Dichte und lokale Temperatur ermittelten sie Stoßzahlen, die sich maximal um einen Faktor drei unterscheiden:

$$Z_{eb} : Z_{ssmj} : Z_{ssfj} : Z_b \simeq 1 : (3/2) : 3 : 3.$$

Sie kommen daher zu dem Schluß, daß selbst in Molekularstrahlen Moleküle niemals völlig isoliert sind. Die Verweilzeit eines Gases in einer Lochdüse kann mit Hilfe der von BEIJERINCK *et al.* [34] gegebene Beziehung

$$\dot{N}_i = g(\gamma) n_{i0} \bar{v}_0 \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2, \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \dot{N}_i &: \text{Zahl der strömenden Teilchen pro } s^{-1}, \\ g(\gamma) &: \text{Konstante, für monoatomare Gase ist } g(\gamma) = 0.513, \\ D &: \text{Durchmesser der Düse,} \\ n_{i0} &: \text{Teilchenzahldichte im Reservoir,} \\ \bar{v}_0 &: \text{mittlere Teilchengeschwindigkeit im Reservoir,} \end{aligned}$$

näherungsweise aus den Bedingungen im Reservoir berechnet werden. Typische Verweilzeiten bei Experimenten mit Kapillardüsen, die auch als Pyrolysedüsen verwendet werden, liegen im Millisekunden-Bereich.

3.3.1 Einfluß der Verwendung verschiedener Düsentypen auf den Molekülstrahl

In den allermeisten Veröffentlichungen über Molekülstrahlarbeiten zu primär spektroskopischen Zwecken wird von der Verwendung von Lochdüsen ohne Skimmer oder Kollimator berichtet. Eine solche Expansion besteht aus einem hydrodynamischen Fluß im Unterschallbereich auf der

Hochdruckseite der Düse. Innerhalb der Düse erreicht dieser Fluß Schallgeschwindigkeit, um dann während der Vakuumexpansion Überschallgeschwindigkeit zu erreichen. Ein paar Düsendurchmesser von der Düse entfernt erfolgt eine radiale Expansion des Molekülstrahles. Die Dichte $n_i(x, \theta)$ ist entlang der Molekülstrahlachse am größten, sie kann näherungsweise beschrieben werden als [35]:

$$n_i(x, \theta) = n_i(x, \theta = 0) \cos^2(s \theta), \quad (3.19)$$

- x : Abstand zur Düse,
 θ : Winkel zur zentralen Achse des Molekülstrahles,
 s : Skalierungsfaktor.

Entlang der Molekülstrahlachse sinkt die Dichte $n_i(x, \theta = 0)$ quadratisch mit dem Abstand x :

$$n_i(x, 0) = f(\gamma) \left(\frac{D}{x} \right)^2, \quad (3.20)$$

- $f(\gamma)$: Skalierungsparameter,
 γ = C_p/C_v ,
 C_p : Molwärme bei konstantem Druck,
 C_v : Molwärme bei konstantem Volumen,
 D : Düsendurchmesser,
 x : Abstand zur Düse.

Die Gleichungen (3.19) und (3.20) stellen lediglich Näherungen der tatsächlichen Situation dar, da der Expansionsfluß und die Dichte des Jets stark von der Düsenform abhängen. MURPHY und MILLER [36] unterscheiden prinzipiell drei Typen von Lochdüsen:

- *Scharfkantige Lochdüse*: Starke Krümmung der Strömungslinien beim Austritt aus der Düse, $M_A = 1$ wird ungefähr bei $x = 0.25 D$ erreicht.
- *Konische Lochdüse*: Kurze, konisch geformte Öffnung in der Düse. Diese Expansion stellt den Idealfall dar, da der Expansionsfluß aus den Reservoir-Bedingungen durch thermodynamisch-isentropische Beziehungen berechnet werden kann.
- *Kapillardüse*: Innerhalb der Kapillare wird der Teilchenfluß mit Unterschallgeschwindigkeit durch den Druckgradienten beschleunigt. Diese Beschleunigung ist stärker als Viskositätseffekte der Kapillarwand. Der Fluß innerhalb der Kapillare ist adiabatisch und wird als *Fanno*-Fluß bezeichnet.

Im Falle einer Expansion durch eine Lochdüse ist sowohl die Abkühlung als auch die Komplexbildung abhängig von dem Düsendurchmesser D und dem Expansionsdruck P_0 . Nach LEVY *et al.* [21] gilt in guter Näherung für das Maß der Abkühlung c_k und das der Komplexbildung k_k :

$$c_k \propto P_0 D, \quad (3.21)$$

$$k_k \propto P_0^2 D. \quad (3.22)$$

Experimente, die auf eine effektive Abkühlung des zu untersuchenden Gases abzielen, werden daher mit mittelgroßen Düsendurchmessern bei mittleren Expansionsdrücken durchgeführt, wohingegen Experimentatoren, die Komplexe in Molekularstrahlen untersuchen, mit hohen Expansionsdrücken und kleinen Düsendurchmessern arbeiten werden. Die Geometrie der Düse muß jedoch nicht notwendigerweise zylindersymmetrisch um die Flußrichtungsachse des Molekülstrahls sein. Gerade in Hinblick auf spektroskopische Anwendungen ist die Verwendung von Schlitzdüsen, also Düsen, die eine nahezu zweidimensionale Expansion ermöglichen, interessant. Der eigentliche

Vorteil einer Schlitzdüse liegt darin, daß die Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle parallel zur Schlitzöffnung wesentlich kleiner sind als die radialen Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle nach einer Expansion durch eine Lochdüse. Daher ist die resultierende Dopplerverbreiterung wesentlich geringer, was sich bei Experimenten mit Sub-Doppler-Auflösung in wesentlich kleineren Linienbreiten äußert. Die Teilchenzahldichte n_i einer Schlitzdüsenexpansion fällt im Gegensatz zur Lochdüsenexpansion allerdings nur mit dem reziproken Abstand x zur Düse ab, daher erfolgt der Kühlungsprozeß langsamer und erstreckt sich über eine längere Distanz. Zunächst würde man annehmen, daß durch die Verwendung von Schlitzdüsen wesentlich längere Absorptionsweglängen im Molekülstrahl realisiert werden können. K. VEEKEN und J. REUSS [37] zeigten jedoch, daß bei gleichem Massenfluß die Säulendichte entlang des Schlitzes einer Schlitzdüse lediglich 17 % größer ist als bei einer Lochdüse. Die verstärkte Absorption bei Schlitzdüsen-Expansionen ist somit lediglich Konsequenz der Reduzierung der Linienbreiten. Generell wird die Linienverbreiterung von Molekülstrahlexperimenten durch die Dopplerverbreiterung und die Druckverbreiterung bestimmt.

3.3.2 Die Verwendung von inerten Trägergasen zur Expansion

Gerade hinsichtlich der Molekülstrahl-Untersuchung großer Moleküle, die meist schwer verdampfbar sind und große interne Energien aufweisen, ist die Verwendung von leichten, inerten Trägergasen wichtig. Eine Expansion solcher Gasmischungen bezeichnet man als *seeded beams*, da das Probengas meist einem großen Überschuß eines Trägergases zugesetzt wird. Mit Hilfe eines Trägergases kann beispielsweise ein hinreichend hoher Staudruck im Reservoir erzeugt werden, zudem können die leichteren Trägergasmoleküle Probengasmoleküle mitreißen. Eine theoretische Beschreibung der Expansion von Gasmischungen findet sich bei DEPAUL *et al.* [38].

Im Verlauf solch einer Expansion nehmen die schwereren Probengasmoleküle die gleiche Translationsenergie wie die Trägergasmoleküle an, das heißt, daß die Probenmoleküle eine wesentlich höhere Machzahl erreichen als bei einer reinen Probengas-Expansion. Die schwereren Probenmoleküle werden gemäß ihres Molekulargewichtes im Kern der Expansionszone fokussiert. Nach AMIRAV *et al.* [39] nimmt die Effektivität des Trägergases, innere Freiheitsgrade zu kühlen, in der Reihe

$$\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$$

ab. Als Grund dafür führen sie den sogenannten *velocity slip effect* an. Dieser Effekt wird durch die unzureichende Beschleunigung schwerer Probemoleküle durch ein leichtes Trägergas erzeugt. Die Beschleunigung auf nahezu gleiche Translations-Geschwindigkeiten ist jedoch gerade die Voraussetzung für Stoßprozesse, bei denen niedrige Energiebeträge ausgetauscht werden, da nur auf diesem Wege die Übertragung innerer Energie und eine damit verbundene rovibronische Abkühlung erzielt werden kann. Es ist zu beachten, daß die oben angegebene Reihenfolge keine Allgemeingültigkeit besitzt. So kennt man beispielsweise Stoßprozesse von Helium mit Probengasen, die zur Bildung von Quasi-*van-der-Waals*-Komplexen führt, die eine sehr Effektive Übertragung von innerer Energie auf das Helium ermöglichen.

3.3.3 Die Entwicklung der Spektroskopie von Molekülstrahlen

Eine umfassende Darstellung der Entwicklung der Spektroskopie an Molekülstrahlen findet man in den Übersichtsartikeln von LEVY [23] und QUACK [24]. Die ersten spektroskopischen Experimente mit Molekülstrahlen beschränkten sich hauptsächlich auf die Anwendung der sehr sensitiven UV-VIS-Fluoreszenz-Techniken, der sogenannten laserinduzierten Fluoreszenz (LIF).

Grundsätzlich werden zwei Arten von Fluoreszenz-Spektren unterschieden. Zum einen die gewöhnlichen, nicht-dispersiven Fluoreszenz-Spektren, bei denen die Wellenlänge des Anregungslasers durchgestimmt wird und das gesamte Fluoreszenzlicht gesammelt wird. Das Spektrum ergibt sich dann als das integral emittierte Licht der Moleküle als Funktion der Anregungswellenlänge, es stellt das Produkt aus Absorptionsspektrum und der Fluoreszenz-Quantenausbeute dar.

Zum anderen wird darüberhinaus die dispersive Fluoreszenz-Spektroskopie angewandt. Dabei wird der Anregungslaser bei einer bestimmten Absorptionswellenlänge des zu untersuchenden Moleküls fixiert und das emittierte Licht mit einem Monochromator dispersiv getrennt. Das auf diesem Wege erhaltene Spektrum stellt die Intensität der Emission als Funktion der Wellenlänge des emittierten Lichtes dar. Die Untersuchung von Molekülstrahlen mittels LIF ist eine weit verbreitete Technik, und es existiert eine Vielzahl von Arbeiten auf diesem Gebiet. MCCLELLAND *et al.* [40] bestimmten beispielsweise die Rotations-Vibrations-Verteilung von molekularem Iod in einem Trägergasstrahl und konnten Vibrations-Relaxations-Stoßquerschnitte sehr genau bestimmen. Neben molekularem Iod untersuchten AMIRAV *et al.* [39] die Molekularstrahlen von großen Molekülen wie Anthracen und Tetracen mit der LIF-Methode. Insbesondere konnte sie den Einfluß verschiedener Trägergase auf die Kühlung interner Freiheitsgrade ermitteln und erklären. 3-Aminobenzonitril wurde ebenfalls mittels LIF charakterisiert [41].

Neben der Charakterisierung mittelgroßer und großer Moleküle mit LIF gelang auch der Nachweis kleiner, instabiler Spezies. HEAVEN *et al.* [42] konnten beispielsweise die instabilen CN- und SH-Radikale, die mit einem ArF-Excimer-Laser produziert wurden, mittels eines Farbstofflasers detektieren. XU *et al.* [43] verwendeten eine Pyrolyse-Expansionsdüse zur Darstellung der instabilen Halogenmethylen HCB_r und DCB_r, die ebenfalls mittels LIF detektiert wurden. Ein Vorteil der LIF-Spektroskopie liegt vor allem darin, daß durch räumliches Filtern des Fluoreszenzlichtes die Dopplerverbreiterung der Absorptionslinien erheblich reduziert werden kann. Damit können hochaufgelöste Spektren gemessen werden, ohne daß der Molekülstrahl kollimiert werden muß, da nur die Moleküle im Jet detektiert werden, die eine genau passende Dopplerverschiebung aufweisen. Die Detektion von Fluoreszenzlicht ist zudem eine sehr empfindliche spektroskopische Methode. Sie ist für Moleküle mit hoher Fluoreszenz-Quantenausbeute geeignet.

Im Falle von nicht-fluoreszierenden Molekülen mußten und müssen andere spektroskopische Verfahren angewandt werden. Hierzu gehört die Multiphotonen-Ionisierung (MPI) und ihre resonante Variante (REMPI), bei der entweder die entstehenden Photoelektronen oder Molekülionen als Funktion der Anregungswellenlänge detektiert werden [44]. Zusätzliche Massenselektion der Molekülionen erbringen weitere Informationen über die absorbierende Molekülspezies. Ebenso kann die kohärente Anti-Stokes Raman Spektroskopie (CARS) zur Charakterisierung von Molekülstrahlen herangezogen werden. HUISKEN und PERTSCH [45] gelang es beispielsweise, mit CARS Methan in einem Molekülstrahl zu analysieren, HUBER-WÄLCHLI und NIBLER untersuchten die Rotationsrelaxation von N₂, O₂, H₂, D₂ und C₂H₄ [46].

Fortschritte bei der Untersuchung rovibronischer Molekülstrahlspektren im infraroten Spektralbereich (IR) beschränkten sich zunächst auf laserspektroskopische Absorptionmessungen, da die Fluoreszenz im IR-Bereich schwierig zu untersuchen ist (geringere Fluoreszenzeffektivität, schwächere Quellen und weniger empfindliche Detektoren). CHU und OKA [47] demonstrierten wohl als erste, daß IR-Absorptionsspektren von Molekülstrahlen erhalten werden können. Sie un-

tersuchten NH_3 - und $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ -Molekülstrahlen mittels N_2O - und CO_2 -Laser. GOUGH *et al.* [48] sowie PINE und NILL [49] verwendeten hingegen Diodenlaser auf Bleisalz-Basis ($\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$) und erhielten Sub-Doppler-Spektren der zweiatomigen Moleküle CO und NO. PINE und NILL konnten auf diese Weise die Λ -Aufspaltung von NO sehr präzise bestimmen. Größere Moleküle wie beispielsweise PF_5 , $^{34}\text{SF}_6$ und $^{182}\text{WF}_6$ sowie PF_3 , CF_3Cl , Cyclopropan, Vinylfluorid und Methylacetylen wurden Gegenstand der Arbeiten von MIZUGAI *et al.* [50] sowie DAVIES und MORTON-JONES [51], die ebenfalls durchstimmbare Diodenlaser mit phasenempfindlicher Detektion benutzten. Selbst größere Ringverbindungen, wie beispielsweise das biologisch relevante Uracil-Molekül, eine der fünf natürlichen Nucleotidbasen, konnten mittels Diodenlaserspektroskopie und Überschallexpansion charakterisiert werden. VIANI *et al.* [52] verwendeten eine gepulste Expansion durch eine 10 cm lange, planare Düse mit einer Spaltbreite von 0.1 mm, die auf rund 480 K erhitzt wurde, um einen ausreichenden Dampfdruck der Substanz zu gewährleisten. Verschiedene Gruppen beschränkten sich in ihren Untersuchungen auf recht einfache Moleküle, wie beispielsweise NH_3 , um im Detail Überschallexpansionen bezüglich räumlicher und energetischer Verteilungen der Moleküle zu charakterisieren. BALDACCHINI *et al.* [53] benutzten NH_3 und CF_2Cl_2 , um den Kühlungseffekt einer bei relativ hohem Druck durchgeführten Expansion zu bestimmen. VEEKEN und REUSS [54] verwendeten einen Farbzentrenlaser, um die Rotationstemperatur und Teilchenzahldichte eines NH_3 -Molekülstrahls zu bestimmen. Insbesondere konnten sie die in den rovibronischen Spektren auftretenden anomalen Linienprofilformen erklären.

Daneben existiert eine Vielzahl an Untersuchungen instabiler Moleküle mittels Laserspektroskopie, die entweder vor oder während der Expansion pyrolytisch, via Entladung oder photolytisch erzeugt werden. DUNLOP *et al.* [55] entwickelten basierend auf den Arbeiten von CHEN *et al.* [56] eine Pyrolysedüse, bei der der Vorläufer kurz vor der Expansion auf Pyrolysetemperatur gebracht wird, wobei die Düsen Spitze unabhängig beheizt werden kann. Die LIF-Spektren der instabilen Moleküle Thioformaldehyd, Benzylradikal und Thioketylradikal konnten erhalten werden. CURL und Mitarbeiter [57] erzeugten hingegen NH_2 -Radikale via Excimerlaser-Photolyse, die sie mit einem Farbzentrenlaser spektroskopisch messen konnten. Interessant erscheint auch die Entwicklung eines bolometrischen Detektors von GOUGH *et al.* [58], der sowohl gegenüber der kinetischen Energie als auch der internen Energie der Jet-Moleküle empfindlich ist. Der Molekülstrahl trifft dabei direkt auf das Bolometer, und es können spektroskopische Übergänge, die sowohl die kinetische als auch die innere Energie der Jet-Moleküle verändern, detektiert werden. Die Anwendung der Intracavity-Laser-Absorptions-Spektroskopie (ICLAS) auf Molekülstrahlen wurde erstmals von GOLDSTEIN und Mitarbeitern berichtet [59].

Insgesamt betrachtet existiert eine Vielzahl laserspektroskopischer Arbeiten an Molekülstrahlen, von denen nur ein kleiner Bruchteil in diesem Kapitel erwähnt wurde. Es fällt jedoch auf, daß die Zahl der mit FTIR-Spektrometern durchgeführten Absorptions-Messungen durchaus überschaubar ist, besonders wenn es um die Untersuchung der rovibronischen Spektren instabiler Substanzen geht. Die Gründe hierfür sind naheliegend und werden in Kapitel 4 näher erläutert.

3.4 Literaturverzeichnis

- [1] P. W. ATKINS, **Physikalische Chemie**, VCH, Weinheim, 1. Auflage (1987).
- [2] I. MILLS, T. CVITÄS, K. HOMANN, N. KALLAY, K. KUCHITSU, **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**, Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1993).
- [3] W. DEMTRÖDER, **Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken**, Springer-

- Verlag, Berlin (1993).
- [4] A. WATANABE AND H. L. WELSH, **Pressure Induced Infrared Absorption of Gaseous Hydrogen and Deuterium at Low Temperatures. I. The Integrated Absorption Coefficients**, *Can. J. Phys.* **43**, 818–828 (1965).
 - [5] A. R. W. MCKELLAR, N. RICH, AND V. SOOTS, **An Optical Cell for Long Path-lengths at Low Temperatures**, *Appl. Opt.* **9**, 222–223 (1970).
 - [6] D. HORN AND G. C. PIMENTLE, **2.5-km Low-Temperature Multiple-Reflection Cell**, *Appl. Opt.* **10**, 1892–1898 (1971).
 - [7] K. C. KIM, E. GRIGGS, AND W. B. PEARSON, **Kilometer-Path Low-Temperature Multiple-Reflection Cell for Laser Spectroscopy using Tunable Semiconductor Diodes**, *Appl. Opt.* **17**, 2511–2515 (1978).
 - [8] R. A. BRIESMEISTER, G. W. READ, K. C. KIM, AND J. R. FITZPATRICK, **Long Path Length Temperature-Controlled Absorption Cell for Spectroscopic Studies of Radioactive Compounds**, *Appl. Spectrosc.* **38**, 35–38 (1984).
 - [9] R. LEDOUCEN, J. P. HOUDEAU, C. COUSIN, AND V. MENOUX, **Variable Path-Length, Low-Temperature Cells for Absorption Spectroscopy**, *J. Phys. E* **18**, 199–200 (1985).
 - [10] R. E. SHETTER, J. A. DAVIDSON, C. A. CANTRELL, AND J. G. CALVERT, **Temperature Variable Long Path Cell for Absorption Measurements**, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1427–1428 (1987).
 - [11] R. SCHERMAUL, **Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie an Knallsäure und Wasserstoffperoxid**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).
 - [12] R. SCHERMAUL, J. W. G. SEIBERT, G. CH. MELLAU, AND M. WINNEWISSER, **Variable-Temperature-3-m Absorption Cell Developed for Spectroscopic Measurements of Gases**, *Appl. Opt.* **35**, 2884–2890 (1996).
 - [13] M. KUNZMANN, **Hochaufgelöste Infrarot-Spektroskopie an Oxetan - Aufnahme und Auswertung der Ring-Puckering-Fundamentalbande**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1998).
 - [14] J. K. MESSER AND F. C. DELUCIA, **Measurement of Pressure-Broadening Parameters for the CO-He System at 4 K**, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2555–2558 (1984).
 - [15] J. A. BARNES, T. E. GOUGH, AND M. STOER, **Diffusive Trapping: An Alternative to Supersonic Jet Cooling for Spectroscopic Experiments?**, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 406–409 (1989).
 - [16] C. D. BALL, F. C. DELUCIA, M. MENGEL, M. LOCK, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **Diagnostic Tests of a Collisional Cooling Cell in a FTIR Spectrometer**, 52nd *Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus/Ohio, 16–20 Juni 1997. Vortrag FC12.
 - [17] S. BAUERECKER, F. TAUCHER, C. WEITKAMP, W. MICHAELIS, AND H. K. CAMENGA, **Enclosive Flow Cooling: Concept of a New Method for Simplifying Complex Molecular Spectra**, in *Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers*, R. Grisar, H. Böttner, M. Tacke, and G. Restelli (Editors), Kluwer Academic Publishers, London, 291–300 (1992).
 - [18] S. BAUERECKER, F. TAUCHER, C. WEITKAMP, W. MICHAELIS, AND H. K. CAMENGA, **Spectral Simplification by Enclosive Flow Cooling I - FT-IR Spectroscopy of Supercooled Gases at 100 K**, *J. Mol. Struct.* **348**, 237–242 (1995).
 - [19] F. TAUCHER, C. WEITKAMP, W. MICHAELIS, H. K. CAMENGA, AND S. BAUERECKER,

- Spectral Simplification by Enclosive Flow Cooling II - Diode Laser Spectroscopy of Complex Molecules**, *J. Mol. Struct.* **348**, 243–248 (1995).
- [20] J. B. ANDERSON, R. P. ANDRES, AND J. B. FENN, **Supersonic Nozzle Beams**, *Adv. Chem. Phys.* **10**, 275–317 (1966).
- [21] D. H. LEVY, L. WHARTON, AND R. E. SMALLEY, **Laser Spectroscopy in Supersonic Jets**, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers 2*, C. B. Moore (Editor), 1–41 (1977).
- [22] D. H. LEVY, **Laser Spectroscopy of Cold Gas-Phase Molecules**, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **31**, 197–225 (1980).
- [23] D. H. LEVY, **The Spectroscopy of Very Cold Gases**, *Science* **214**, 263–269 (1981).
- [24] M. QUACK, **Spectra and Dynamics of Coupled Vibrations in Polyatomic Molecules**, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 839–874 (1990).
- [25] A. KANTROWITZ AND J. GREY, **A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical**, *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 328–332 (1951).
- [26] G. B. KISTIAKOWSKY AND W. P. SLICHTER, **A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part II. Experimental**, *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 333–337 (1951).
- [27] E. W. BECKER AND K. BIER, **Die Erzeugung eines intensiven, teilweise monochromatisierten Wasserstoff-Molekularstrahles mit einer Laval-Düse**, *Z. Naturforsch.* **9a**, 975–986 (1954).
- [28] H. STAFAST UND J. R. HUBER, **Kalte Moleküle und schmalbandige Laser**, *Chimia* **38**, 1–8 (1984).
- [29] J. M. HAYES, **Analytical Spectroscopy in Supersonic Expansions**, *Chem. Rev.* **87**, 745–760 (1987).
- [30] D. M. LUBMAN, CH. T. RETTNER, AND R. N. ZARE, **How Isolated are Molecules in a Molecular Beam?**, *J. Phys. Chem.* **86**, 1129–1135 (1982).
- [31] A. AMREIN, M. QUACK, AND U. SCHMITT, **High-Resolution Interferometric Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy in Supersonic Free Jet Expansions: Carbon Monoxide, Nitric Oxide, Methane, Ethyne, Propyne, and Trifluoromethane**, *J. Phys. Chem.* **92**, 5455–5466 (1988).
- [32] B. R. CAMERON AND P. W. HARLAND, **Flow Dynamics of Supersonic Molecular Beams and the Measurement of Rotational-Translational Coupling Parameters for N₂ and H₂**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**(8), 1069–1073 (1991).
- [33] R. E. SMALLEY, L. WHARTON, D. H. LEVY, **Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets**, *Acc. Chem. Res.* **10**, 139 (1977).
- [34] H. C. W. BEIJERINCK, R. J. F. VAN GERWEN, E. R. T. KERSTEL, J. F. M. MARTENS, E. J. W. VAN VLIEMBERGEN, M. R. TH. SMITS, AND G. H. KAASHOEK, **Campargue-Type Supersonic Beam Sources: Absolute Intensities, Skimmer Transmission and Scaling Laws for Mono-Atomic Gases He, Ne and Ar**, *Chem. Phys.* **96**, 153–173 (1985).
- [35] P. C. ENGELKING, **Spectroscopy of Jet-Cooled Ions and Radicals**, *Chem. Rev.* **91**, 399–414 (1991).
- [36] H. R. MURPHY AND D. R. MILLER, **Effects of Nozzle Geometry on Kinetics in Free-Jet Expansions**, *J. Phys. Chem.* **88**, 4474–4478 (1984).
- [37] K. VEEKEN AND J. REUSS, **Infrared Line Narrowing and Cluster Absorption in a Planar Jet**, *Appl. Phys. B* **38**, 117–124 (1985).
- [38] S. DEPAUL, D. PULLMAN, AND B. FRIEDRICH, **A Pocket Model of Seeded Supersonic Beams**, *J. Phys. Chem.* **97**, 2167–2171 (1993).

- [39] A. AMIRAV, U. EVEN, AND J. JORTNER, **Cooling of Large and Heavy Molecules in Seeded Supersonic Beams**, *Chem. Phys.* **51**, 31–42 (1980).
- [40] G. M. MCCLELLAND, K. L. SAENGER, J. J. VALENTINI, AND D. R. HERSCHBACH, **Vibrational and Rotational Relaxation of Iodine in Seeded Supersonic Beams**, *J. Phys. Chem.* **83**, 947–959 (1979).
- [41] R. HOWELL, E. M. JOSLIN, A. G. TAYLOR, AND D. PHILLIPS, **Laser-Induced Fluorescence of Jet-cooled 3-Aminobenzonitrile: The Onset of Intramolecular Vibrational Redistribution**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1605–1609 (1992).
- [42] M. HEAVEN, T. A. MILLER, V. E. BONDYBEY, **Production and Characterization of Temperature-Controlled Free Radicals in a Free Jet Expansion**, *Chem. Phys. Lett.* **84**, 1–5 (1981).
- [43] S. XU, K. A. BERAN, AND M. D. HARMONY, **Production of Halomethylenes in Free-Jet Expansion from a Hot Nozzle: Identification and Characterisation of HCB[•] and DCB[•] by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy**, *J. Phys. Chem.* **98**, 2742–2743 (1994).
- [44] D. ZAKHEIM AND P. JOHNSON, **Two- and Three-Photon Resonances in the Four-Photon Ionization Spectrum of Nitric Oxide at Low Temperature**, *J. Chem. Phys.* **68**, 3644–3653 (1978).
- [45] F. HUISKEN AND T. PERTSCH **Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) of the ν_3 Band of Methane in Supersonic Molecular Beams**, *Appl. Phys. B* **41**, 173–178 (1986).
- [46] P. HUBER-WÄLCHLI AND J. W. NIBLER, **CARS Spectroscopy of Molecules in Supersonic Free Jets**, *J. Chem. Phys.* **76**, 273–284 (1982).
- [47] F. Y. CHU AND T. OKA, **Laser Absorption Spectroscopy Using a Molecular Beam**, *J. Appl. Phys.* **46**, 1204–1205 (1975).
- [48] T. E. GOUGH, R. E. MILLER, AND G. SCOLES, **Infrared Laser Spectroscopy of Molecular Beams**, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 338–340 (1977).
- [49] A. S. PINE AND K. W. NILL, **Molecular-Beam-Tunable-Diode-Laser Sub-Doppler Spectroscopy of Λ -Doubling in Nitric Oxide**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 43–51 (1979).
- [50] Y. MIZUGAI, H. KUZE, H. JONES, AND M. TAKAMI, **Diode-Laser Spectroscopy of Supersonic Free Jets**, *Appl. Phys. B* **32**, 43–47 (1983).
- [51] P. B. DAVIES AND A. J. MORTON-JONES, **Evaluation of Jet-Cooled Laser Spectroscopy for Simplifying Infrared Spectra**, *Appl. Phys. B* **42**, 35–40 (1987).
- [52] M. R. VIANI, R. S. FELLERS, R. P. MCLAUGHLIN, AND R. J. SAYKALLY, **Infrared Laser Spectroscopy of Uracil in a Pulsed Slit Jet**, *J. Chem. Phys.* **103**, 9503–9505 (1995).
- [53] G. BALDACCHINI, S. MARCHETTI, AND V. MONTELACITI, **Diagnostics of a Supersonic Jet in a High-Pressure Background by Infrared Absorption**, *Chem. Phys. Lett.* **91**, 423–426 (1982).
- [54] K. VEEKEN AND J. REUSS, **Determination of the Rotational Temperature and the Molecular Density in an Expanding NH₃ Jet by Infrared Absorption**, *Appl. Phys. B* **34**, 149–159 (1984).
- [55] J. R. DUNLOP, J. KAROLCZAK, AND D. J. CLOUTHIER, **Pyrolysis Jet Spectroscopy**, *Chem. Phys. Lett.* **151**, 362–368 (1988).
- [56] P. CHEN, S. D. COLSON, AND W. A. BERSON, **Flash Pyrolytic Production of Rotationally Cold Free Radicals in a Supersonic Jet. $3p^2A'_2 \leftarrow X^2A''_2$ Origin Band of CH₃**, *J. Phys. Chem.* **90**, 2319–2321 (1986).

- [57] R. F. CURL, K. K. MURRAY, M. PETRI, M. L. RICHNOW, AND F. K. TITTEL, **Infrared Spectroscopy of Jet-Cooled Transient Molecules**, *Chem. Phys. Lett.* **161**, 98–102 (1989).
- [58] T. E. GOUGH, R. E. MILLER, AND G. SCOLES, **Photo-Induced Vibrational Predissociation of the van der Waals Molecule (N₂O)₂**, *J. Chem. Phys.* **69**, 1588–1590 (1978).
- [59] N. GOLDSTEIN, T. L. BRACK, AND G. H. ATKINSON, **Quantitative Absorption Spectroscopy of NO₂ in a Supersonically Cooled Jet by Intracavity Laser Techniques**, *Chem. Phys. Lett.* **116**, 223–230 (1985).

Kapitel 5

HOCHAUFLÖSENDE ROTATIONS- VIBRATIONS-SPEKTROSKOPIE AM CYANOFULMINAT

Als es LICHAU im Rahmen seiner Dissertation im Molekülspektroskopischen Laboratorium der Justus-Liebig Universität Gießen gelang [1], das *a*-Typ Rotationsspektrum und das rotationsaufgelöste Vibrationsspektrum der niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung des Cyanofulminat-Moleküls (NCCNO) zu messen, erschien es erfolgversprechend, die bis dato noch nicht analysierten, sehr komplexen Streckschwingungs-Bandensysteme im mittleren Infrarot zwischen $1\,400\text{ cm}^{-1}$ und $2\,500\text{ cm}^{-1}$ zu messen und zu analysieren. Insbesondere die Erweiterung der Gießener Molekularstrahlanlage um eine leistungsfähige Mehrfachreflexionsanordnung (vgl. Kapitel 4) erschien erfolgversprechende FTIR-Experimente an Molekularstrahlen von Cyanofulminat zu ermöglichen. Diese Messungen sollten zumindest Aufschluß über die Lage der Fundamentalbanden, möglicherweise auch über die einiger *hot bands*, der in diesem Bereich liegenden Streckschwingungen liefern und somit einen Startpunkt zur Analyse der komplexen Raumtemperatur-Spektren bilden.

In den folgenden Kapiteln werden zunächst einige Aspekte der Theorie der Molekülspektren eines linearen Moleküls beschrieben sowie eine Beschreibung der bisherigen spektroskopischen und theoretischen Arbeiten am Cyanofulminat (NCCNO) gegeben. Anschließend wird die Präparation des Pyrolysevorläufers 3,4-Dicyanofuroxan (NCCNO)₂ und die Aufzeichnung der Molekularstrahl- und Absorptionszellenspektren erläutert, bevor abschließend eine qualitative und quantitative Interpretation der Spektren folgt.

5.1 Theorie der Molekülspektren eines linearen Moleküls

In diesem Kapitel wird in Grundzügen die theoretische Beschreibung der Molekülspektren eines linearen Moleküls aufgezeigt werden. Die Ableitung des Rotations-Vibrations-Hamilton-Operators linearer Moleküle orientiert sich im wesentlichen an den Darstellungen von JENSEN [2], GORDY und COOK [3] sowie PAPOUŠEK und ALIEV [4]. Im Anschluß an dieses Kapitel folgt eine kurze Übersicht über die gängigen quantenchemischen *ab initio* -Rechenmethoden, auf die in folgenden Kapiteln Bezug genommen wird.

5.1.1 Der Hamilton-Operator eines linearen Moleküls

Nachdem durch Parallelachsentransformation das raumfeste Koordinatensystem in den Ursprung eines mitrotierenden molekülfesten Koordinatensystems überführt worden ist und dieses so gewählt wurde, daß es für den Trägheitstensor ein Hauptachsensystem bildet, kann die klassische kinetische Gesamtenergie eines N -atomigen Moleküls ganz allgemein formuliert werden zu

$$2T = \sum_{n=1}^N m_n (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_n) (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_n) + \sum_{n=1}^N m_n \dot{\mathbf{r}}_n \dot{\mathbf{r}}_n + 2\boldsymbol{\omega} \sum_{n=1}^N m_n \mathbf{r}_n \times \dot{\mathbf{r}}_n . \quad (5.1)$$

- m_n : Masse des n -ten Kernes (Massepunkt) ,
- n : Laufzahl der Atomkerne bzw. Massepunkte,
- $\boldsymbol{\omega}$: Vektor der Winkelgeschwindigkeit ,
- \mathbf{r}_n : momentaner Ortsvektor des n -ten Kernes im molekülfesten Koordinatensystem ,
- $\dot{\mathbf{r}}_n$: Schwingungsgeschwindigkeit des n -ten Kernes .

Der erste Term dieser Gleichung repräsentiert die kinetische Energie der Rotationsbewegung. Dieser Term kann nach der Einsteinschen Summationskonvention ausgedrückt werden als

$$T_{Rot} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta , \quad (5.2)$$

oder in Matrixschreibweise:

$$T_{Rot} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^t \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} \quad (5.3)$$

- $\boldsymbol{\omega}$: Spaltenvektor der Winkelgeschwindigkeit ,
- $\boldsymbol{\omega}^t$: transponierter Spaltenvektor der Winkelgeschwindigkeit ,
- \mathbf{I} : Trägheitstensor ,
- $\alpha, \beta = x, y, z$.

$I_{\alpha\beta}$ sind die momentanen Trägheits- und Deviationsmomente. Da sich, wie anhand der Abbildung 5.1 zu erkennen ist, die Vektoren \mathbf{r}_n und \mathbf{d}_n nur durch den konstanten Vektor \mathbf{a}_n unterscheiden, gilt unter Berücksichtigung von $\dot{\mathbf{r}}_n = \dot{\mathbf{d}}_n$:

$$2T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^t \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} + \sum_{n=1}^N m_n \dot{\mathbf{d}}_n \dot{\mathbf{d}}_n + 2\boldsymbol{\omega} \sum_{n=1}^N m_n \mathbf{d}_n \times \dot{\mathbf{d}}_n . \quad (5.4)$$

- \mathbf{d}_n : momentane Schwingungsauslenkung des n -ten Kernes aus der Gleichgewichtslage .

Der zweite Term in der obigen Gleichung stellt die kinetische Energie der Schwingung dar, wohingegen der dritte Term den *Coriolis*-Wechselwirkungsterm, also die Wechselwirkung von Rotation und Schwingung, repräsentiert. Transformiert man nun im folgenden Schritt sämtliche Energiebeiträge in geeignete Normalkoordinaten, so gilt für die klassische kinetische Energie der Rotation und Schwingung:

$$2T = \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + \sum_k \dot{Q}_k^2 + 2\boldsymbol{\omega} \sum_{k, l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k \dot{Q}_l . \quad (5.5)$$

Q_k stellt die Normalkoordinate der k -ten Schwingung und Q_l die Normalkoordinate der l -ten Schwingung dar. Die Bezeichnungen Normalschwingung und Normalkoordinate kann man wie

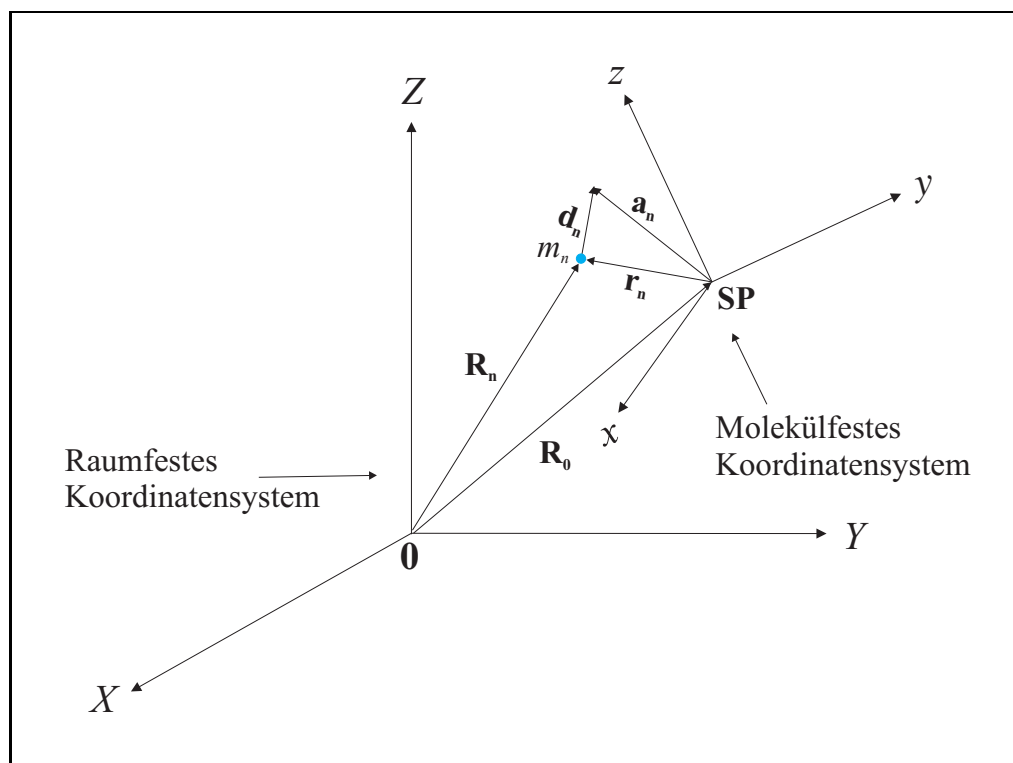


Abbildung 5.1 Das raum- und das molekülfeste Koordinatensystem. SP steht für den Schwerpunkt des Moleküls, m_n für den n -ten Massepunkt. Nach [2].

folgt verstehen: betrachtet man ein schwingungsfähiges Vielteilchensystem (N Massepunkte) von harmonischen Oszillatoren, so existiert ein Satz von $3N - 6$ bzw. $3N - 5$ Schwingungen, die völlig unabhängig voneinander sind, zwischen denen demzufolge kein Energiefluß stattfindet. Diese Klasse von Schwingungen werden als Normalschwingungen, die dazugehörigen Koordinaten als Normalkoordinaten bezeichnet.

Um nun im folgenden die klassische kinetische Energie eines Moleküls in einen Hamiltonoperator umzuformen, ist es notwendig, einen Ausdruck der kinetischen Energie als Funktion des linearen Impulses und des Drehimpulses zu finden. In der klassischen Mechanik wird der Drehimpuls \mathbf{L} eines rotierenden System durch das Vektorprodukt

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{P} \quad (5.6)$$

beschrieben. \mathbf{r} repräsentiert den Abstandsvektor zur Drehachse, \mathbf{P} den linearen Impuls. Der Vektor \mathbf{r} kann in seine Komponenten

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k} \quad (5.7)$$

zerlegt werden, wobei x, y, z molekülfeste kartesische Koordinaten darstellen. $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ sind Einheitsvektoren, die die momentane Richtung des molekülfesten Koordinatensystems festlegen. Der lineare Impuls \mathbf{P} kann ebenfalls in seine Komponenten zerlegt werden

$$\mathbf{P} = P_x\mathbf{i} + P_y\mathbf{j} + P_z\mathbf{k}, \quad (5.8)$$

und analog gilt:

$$\mathbf{L} = L_x\mathbf{i} + L_y\mathbf{j} + L_z\mathbf{k}. \quad (5.9)$$

Benutzt man nun die Definition des Vektorprodukts als Determinante

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{P} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ P_x & P_y & P_z \end{vmatrix} = (yP_z - zP_y)\mathbf{i} + (zP_x - xP_z)\mathbf{j} + (xP_y - yP_x)\mathbf{k}, \quad (5.10)$$

so ergeben sich durch Vergleich mit Gleichung (5.9) die einzelnen Komponenten des Drehimpulses zu:

$$\begin{aligned} L_x &= yP_z - zP_y, \\ L_y &= zP_x - xP_z, \\ L_z &= xP_y - yP_x. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Die verschiedenen Komponenten des Drehimpulses werden in korrespondierende Drehimpulsoperatoren durch Berücksichtigung des linearen Impulsoperators \hat{P}_x

$$\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (5.12)$$

überführt:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \left(\frac{\hbar}{i}\right) \left\{ y \left(\frac{\partial}{\partial z}\right) - z \left(\frac{\partial}{\partial y}\right) \right\}, \\ \hat{L}_y &= \left(\frac{\hbar}{i}\right) \left\{ z \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) - x \left(\frac{\partial}{\partial z}\right) \right\}, \\ \hat{L}_z &= \left(\frac{\hbar}{i}\right) \left\{ x \left(\frac{\partial}{\partial y}\right) - y \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} \hbar &= h/2\pi = 1.05457266(63) \times 10^{-34} \text{ J s [5]}, \\ x, y, z &: \text{ kartesische Koordinaten im molekülfesten Koordinatensystem.} \end{aligned}$$

Die Drehimpulsoperatoren besitzen zwei wichtige Eigenschaften: Die Komponenten des Drehimpulsoperators kommutieren nicht untereinander:

$$[\hat{L}_j, \hat{L}_k] = i\hbar \hat{L}_l, \quad (5.14)$$

$$j, k, l = x, y, z,$$

dies bedeutet, daß nur eine Komponente des Drehimpulses exakt bestimmbar ist, die anderen Komponenten bleiben unbestimmt. Das Quadrat des Gesamtdrehimpulsoperators \hat{L} kommutiert mit allen Drehimpulsoperatorkomponenten j

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_j] = 0. \quad (5.15)$$

Der Betrag des Gesamtdrehimpulses kann somit zusammen mit einer Komponente j exakt bestimmt werden; im allgemeinen wird die z -Komponente gewählt. Für die klassische kinetische Energie eines linearen Moleküls kann durch weiteres Umformen und Vereinfachen die folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-5} P_k^2 + \mu \left[(L_x - P_x)^2 + (L_y - P_y)^2 \right], \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} P_k &: \text{ linearer Impuls der Schwingungsbewegung,} \\ \mu &= (I)^{-1}, \text{ inverser Trägheitstensor,} \\ P_x, P_y &: \text{ durch Schwingungen entlang den Achsen } x \text{ und } y \text{ induzierter Drehimpuls,} \\ L_x, L_y &: \text{ Rotationsdrehimpulse entlang der Achsen } x \text{ und } y. \end{aligned}$$

Aus dieser Beziehung leitete WATSON [6] den Hamilton-Operator der Kernbewegung ab:

$$\hat{H}_{\text{Rot-Vib}} = \frac{\mu}{2} \left[\left(\hat{L}_x - \hat{P}_x \right)^2 + \left(\hat{L}_y - \hat{P}_y \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-5} \hat{P}_k^2 + V(Q) . \quad (5.17)$$

$V(Q)$ stellt die in Normalkoordinaten formulierte Potentialfunktion dar, sie kann in einer Taylor-Reihe in den dimensionslosen Normalkoordinaten q_k ausgedrückt werden:

$$V(q) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-5} \omega_k q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_{k=1}^{3N-5} \sum_{l=1}^{3N-5} \sum_{m=1}^{3N-5} \phi_{klm} q_k q_l q_m + \dots . \quad (5.18)$$

ϕ_{klm} ist die sogenannte kubisch-anharmonische Potentialkonstante, sie ist definiert als

$$\phi_{klm} = \left(\frac{\partial^3 V(q)}{\partial q_k \partial q_l \partial q_m} \right)_0 . \quad (5.19)$$

ω_k ist die harmonische Schwingungswellenzahl der k -ten Schwingung. Die dimensionslose Normalkoordinate q_k erhält man durch

$$q_k = \sqrt{\frac{2 \pi c \omega_k}{\hbar}} Q_k, \quad (5.20)$$

- q_k : dimensionslose Normalkoordinate der k -ten Schwingung,
- Q_k : Normalkoordinate der k -ten Schwingung,
- c : Vakuum-Lichtgeschwindigkeit, $c = 299\,792\,458 \text{ ms}^{-1}$ [5],

aus der Normalkoordinate Q_k [2].

5.1.2 Die Entwicklung des Hamiltonoperators

Entwickelt man die Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ und die potentielle Energie $V(Q)$ in einer Taylor-Reihe um die Gleichgewichtskonfiguration, so kann der Rotations-Vibrations-Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{Rot-Vib}}$ als Summe unendlich vieler Teiloperatoren dargestellt werden. Die verschiedenen Terme werden in bestimmte Teiloperatoren $\hat{h}_{n,m}$ zusammengefaßt, wobei n für die Potenz des Vibrationsoperators und m für die Ordnung des Rotationsoperators steht. Es gilt somit:

$$\hat{H}_{\text{Rot-Vib}} = \sum_{m=0}^2 \sum_n^{\infty} \hat{h}_{n,m} , \quad (5.21)$$

Der gesamte Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperator setzt sich aus Schwingungs-, *Coriolis*- und Rotationstermen zusammen:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Rot-Vib}} &= \hat{h}_{2,0} + \hat{h}_{3,0} + \hat{h}_{4,0} + \dots \quad \text{Vibrationsterme} \\ &+ \hat{h}_{2,1} + \hat{h}_{3,1} + \hat{h}_{4,1} + \dots \quad \text{Coriolisterme} \\ &+ \hat{h}_{0,2} + \hat{h}_{1,2} + \hat{h}_{2,2} + \dots \quad \text{Rotationsterme} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Operatoren gleicher Größenordnung werden nun wiederum zu einem Teiloperator \hat{H}_L zusammengefaßt. Die Größenordnung L eines Operators kann nach zwei unterschiedlichen Konventionen, den Konventionen von GOLDSMITH *et al.* [7]

$$L = n + m - 2, \quad (5.23)$$

Tabelle 5.1 Die Entwicklung des Rotations-Vibrations-Hamilton-Operators nach der Größenordnung L .

Ordnung L	Konvention nach OKA [8]	Konvention nach GOLDSMITH <i>et al.</i> [7]
0	$\hat{H}_0 = \hat{h}_{2,0}$	$\hat{H}_0 = \hat{h}_{2,0} + \hat{h}_{0,2}$
1	$\hat{H}_1 = \hat{h}_{3,0}$	$\hat{H}_1 = \hat{h}_{3,0} + \hat{h}_{2,1} + \hat{h}_{1,2}$
2	$\hat{H}_2 = \hat{h}_{4,0} + \hat{h}_{2,1} + \hat{h}_{0,2}$	$\hat{H}_2 = \hat{h}_{4,0} + \hat{h}_{3,1} + \hat{h}_{+2,2}$
\vdots	\vdots	\vdots
L	$\hat{H}_L = \hat{h}_{L+2,0} + \hat{h}_{L,1} + \hat{h}_{L-2,2}$	$\hat{H}_L = \hat{h}_{L+2,-0} + \hat{h}_{L+1,1} + \hat{h}_{L,2}$

und OKA [8]

$$L = n + 2m - 2, \quad (5.24)$$

bestimmt werden. In der Tabelle 5.1 sind die verschiedenen Teiloperatoren \hat{H}_L aufgeführt. Der gesamte Rotations-Vibrations-Hamiltonoperator kann somit formuliert werden als:

$$\hat{H}_{Rot-Vib} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots = \sum_{L=0}^{\infty} \hat{H}_L. \quad (5.25)$$

Der Hamiltonoperator des starren Rotators und harmonischen Oszillators ergibt sich nach GOLDSMITH als Hamiltonoperator nullter Ordnung:

$$\hat{H}_0 = \hat{h}_{2,0} + \hat{h}_{0,2} = \hat{H}_{Vib}^0 + \hat{H}_{Rot}^0 \quad (5.26)$$

$$= \frac{1}{2}hc \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k (\hat{p}_k^2 + \hat{q}_k^2) + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{L}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{I_c} \right). \quad (5.27)$$

I_a , I_b und I_c stellen die Hauptträgheitsmomente des Moleküls dar. Es existieren insgesamt sechs Möglichkeiten, die mitrotierenden Koordinatenachsen x , y und z mit den Hauptträgheitsachsen a , b und c zu bezeichnen. Diese sind in der Tabelle 5.2 aufgeführt. Der Hamiltonoperator eines harmonischen Oszillators lautet also:

$$\hat{H}_{Vib}^0 = \frac{1}{2}hc \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k (\hat{p}_k^2 + \hat{q}_k^2), \quad (5.28)$$

wohingegen der eines starren Rotators sich als

$$\hat{H}_{Rot}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{L}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{I_c} \right) \quad (5.29)$$

darstellt. q_k ist die dimensionslose Koordinate der k -ten Schwingung, \hat{p}_k stellt den Impulsoperator der k -ten Schwingung dar, und \hat{L}_j sind die Operatoren der verschiedenen Komponenten des Drehimpulses. I_a , I_b und I_c sind die auf die Hauptträgheitsachsen a , b und c bezogenen Trägheitsmomente, wenn die betrachteten Massepunkte sich in der Gleichgewichtslage befinden. Die Eigenwertgleichungen der Drehimpulsoperatoren sind gegeben durch [3]:

$$\hat{L}^2 |J, K, M\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, K, M\rangle, \quad (5.30)$$

$$\hat{L}_z |J, K, M\rangle = \hbar K |J, K, M\rangle, \quad (5.31)$$

$$\hat{L}_Z |J, K, M\rangle = \hbar M |J, K, M\rangle. \quad (5.32)$$

Tabelle 5.2 Zuordnung der Koordinatenachsen x, y und z zu den Hauptträgheitsachsen a, b und c .

	I ^r	II ^r	III ^r	I ^l	II ^l	III ^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

Mit J wird die Rotationsquantenzahl bezeichnet, K stellt die Quantenzahl des auf die z -Achse projizierten Drehimpulses dar, wohingegen M die Projektion des Drehimpulses auf die Z -Achse des raumfesten Koordinatensystems beschreibt. Für die verschiedenen Quantenzahlen gilt nun:

$$J = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.33)$$

$$K = J, J-1, J-2, \dots, -J,$$

$$M = J, J-1, J-2, \dots, -J, \quad (5.34)$$

$$|J, K, M\rangle = \psi_{J,K,M}.$$

$\psi_{J,K,M}$ steht für die gemeinsame Eigenfunktion der verschiedenen vertauschbaren Drehimpulsoperatoren. Die Matrixelemente der Operatoren lassen sich berechnen zu

$$\langle J, K, M | \hat{L}^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 J(J+1), \quad (5.35)$$

$$\langle J, K, M | \hat{L}_z | J, K, M \rangle = \hbar K, \quad (5.36)$$

$$\langle J, K, M | \hat{L}_Z | J, K, M \rangle = \hbar M. \quad (5.37)$$

\hat{L}^2 setzt sich aus den Quadraten der verschiedenen Drehimpulsoperatorkomponenten zusammen:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (5.38)$$

\hat{L}_z^2 besitzt nur Diagonalelemente der Form

$$\langle J, K, M | \hat{L}_z^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 K^2, \quad (5.39)$$

wohingegen \hat{L}_x^2 und \hat{L}_y^2 sowohl endliche Diagonal- als auch Außerdiagonalelemente aufweisen. Für die Diagonalelemente gilt

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | \hat{L}_x^2 | J, K, M \rangle &= \langle J, K, M | \hat{L}_y^2 | J, K, M \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - K^2], \end{aligned} \quad (5.40)$$

wohingegen man für die Nebendiagonalelemente

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | \hat{L}_x^2 | J, K \pm 2, M \rangle &= \langle J, K, M | \hat{L}_y^2 | J, K \pm 2, M \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5.41)$$

findet. Identifiziert man die mitrotierenden Koordinatenachsen x, y, z mit den Hauptträgheitsachsen a, b, c des starren Rotators, so ergeben sich für den Hamiltonoperator des starren Rotators die folgenden Matrixelemente:

$$\langle J, K, M | \hat{H}_{Rot}^0 | J, K, M \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \left(\frac{1}{I_a} + \frac{1}{I_b} \right) [J(J+1) - K^2] + \frac{2K^2}{I_c} \right\}, \quad (5.42)$$

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | \hat{H}_{Rot}^0 | J, K \pm 2, M \rangle &= \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Im Falle eines linearen Kreiselers wäre das Trägheitsmoment entlang der c -Achse Null. Damit muß folglich auch die Quantenzahl K den Wert Null annehmen. Die Rotationsenergie E_{Rot} in Wellenzahleinheiten eines linearen starren Rotators ergibt sich folglich zu:

$$\frac{E_{Rot}}{hc} = B_v [J(J+1)] , \quad (5.44)$$

wobei B_v die vom Schwingungszustand abhängige Rotationskonstante des Moleküls beschreibt.

5.1.3 Korrektur der Eigenwerte eines linearen Moleküls: Der effektive Hamiltonoperator von YAMADA, BIRSS und ALIEV

Wenn bei der im letzten Abschnitt erläuterten Beschreibung des Rotations-Vibrations-Hamiltonoperators auf störungstheoretischer Basis und dessen Entwicklung nach der Größenordnung L , Störungsterme höherer Ordnung berücksichtigt werden, um das reale Verhalten der Moleküle, wie beispielsweise den Einfluß der Zentrifugalverzerrung oder der Anharmonizität der Schwingungen auf die Gesamtenergie des Moleküls, besser beschreiben zu können, wird die explizite Behandlung sehr aufwendig. YAMADA, BIRSS und ALIEV [9] wählten daher einen abstrakteren Ansatz zur Beschreibung des Rotations-Vibrations-Hamiltonoperators eines linearen Moleküls, bei der der effektive Hamiltonoperator nicht auf die physikalischen Größen des Moleküls zurückgeführt wird, sondern aus bestimmten Symmetriebedingungen abgeleitet wird. Dieser effektive Hamiltonoperator ist besonders geeignet für die Beschreibung hoch angeregter Knickschwingungen und Kombinationszustände. Es werden Operatortermine bis zu einer Größenordnung von $L = 10$ nach der Definition von OKA berücksichtigt. Der effektive Hamiltonoperator eines linearen Moleküls muß die folgenden Bedingungen erfüllen:

- reine Vibrationsoperatoren, die nur von einer Knickschwingung t abhängen, sind diagonal in der Quantenzahl l_t ¹.
- vibratorische Operatoren, die mehr als eine Knickschwingung beinhalten, besitzen Außerdiagonalelemente bezüglich l_t , sie sind jedoch immer diagonal bezüglich deren Summe K .
- reine Rotationsoperatoren sind diagonal bezüglich K .
- Vibrationsterme, die Knickschwingungsoperatoren ungerader Potenz enthalten, verschwinden, ebenso Rotations-Schwingungs-Terme, die Knickschwingungs- und Rotationsterme ungerader Potenz aufweisen.

Der Operator \hat{H}_d , der alle in l_t diagonalen Beiträge enthält, ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \hat{H}_d = & G_v + \sum_{t \leq t'} x_{l(tt')} \hat{p}_z(t) \hat{p}_z(t') \\ & + [B_v + \sum_{t \leq t'} d_{Jl(tt')} \hat{p}_z(t) \hat{p}_z(t')] (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) \\ & - [D_v + \sum_{t \leq t'} h_{Jl(tt')} \hat{p}_z(t) \hat{p}_z(t')] (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)^2 \\ & + H_v (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)^3 . \end{aligned} \quad (5.45)$$

¹Da der Drehimpuls in Richtung der Molekülachse eines linearen Moleküls schwingungsinduziert ist, entspricht in einem linearen Molekül die Quantenzahl K der Summe aller Quantenzahlen l_t .

G_v	: Schwingungstermwert,
$x_{l(tt')}$: Beitrag der schwingungsinduzierten Drehimpulse zur Vibrationsenergie,
$d_{Jl(tt')}, h_{Jl(tt')}$: Terme, die die l -Abhängigkeit der Rotationskonstanten beschreiben,
$\hat{p}_z(t), \hat{p}_z(t')$: Operatoren der durch die Knickschwingungen induzierten Drehimpulse,
\hat{J}^2	: Operator des Gesamtdrehimpulses,
\hat{J}_z^2	: Summe aller Operatoren $\hat{p}_{z(t,t')}$.

Der Operator \hat{H}_0 der vibratorischen l -Typ Verdopplung wird beschreiben durch:

$$\hat{H}_0 = \sum_{t < t'} (r_{tt'} + r_{tt'J} \hat{J}^2 + r_{tt'JJ} \hat{J}^4) (\hat{L}_{++(i)} \hat{L}_{--(j)} + \hat{L}_{--(i)} \hat{L}_{++(j)}) , \quad (5.46)$$

wohingegen für den Operator \hat{H}_2 der rotatorischen l -Typ-Aufspaltung mit $\Delta K = \pm 2$ gilt:

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 = & \frac{1}{2} \sum_t (q_t + q_{tJ} \hat{J}^2) (\hat{L}_{++(t)} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--(t)} \hat{J}_+^2) \\ & + \sum_{t,t'} q_{tt'} [\hat{L}_{++(t)} (\hat{L}_{--(t')})^2 \hat{J}_+^2 + \hat{L}_{--(t)} (\hat{L}_{++(t')})^2 \hat{J}_-^2] \\ & + \frac{1}{4} \sum_t \left[\sum_{t' \leq t''} q_{tl(t't'')} \hat{p}_z(t') \hat{p}_z(t''), \hat{L}_{++(t)} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--(t)} \hat{J}_+^2 \right]_+ , \end{aligned} \quad (5.47)$$

Der Operator der $\Delta K = \pm 4$ -Wechselwirkung ist gegeben durch:

$$\hat{H}_4 = \sum_{t \leq t'} u_{tt'} (\hat{L}_{++(t)} \hat{L}_{++(t')} \hat{J}_-^4 + \hat{L}_{--(t)} \hat{L}_{--(t')} \hat{J}_+^4) . \quad (5.48)$$

Die Operatoren $\hat{p}_z(t)$ beschreiben den schwingungsinduzierten Drehimpuls des Moleküls, die Operatoren \hat{J} sind Operatoren des Gesamtdrehimpulses, wobei für die Operatoren \hat{J}_\pm gilt:

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x + i \hat{J}_y . \quad (5.49)$$

Die Operatoren \hat{L}_{++} und \hat{L}_{--} ergeben sich aus den Koordinaten q_x und q_y des isotropen Potentials des zweidimensionalen Oszillators:

$$\hat{L}_{++} = \frac{(q_x + i q_y)^2 + (\hat{p}_x + i \hat{p}_y)^2}{4} , \quad (5.50)$$

$$\hat{L}_{--} = \frac{(q_x - i q_y)^2 + (\hat{p}_x - i \hat{p}_y)^2}{4} . \quad (5.51)$$

Wird das Produkt aus der Wellenfunktion eines symmetrischen Kreisels und eines isotrop-harmonischen Oszillators als Basis gewählt, so gilt im Falle einer angeregten Knickschwingung t für die von Null verschiedenen Matrixelemente, wenn man $K = l_t = l$ berücksichtigt:

$$\begin{aligned} E_{l,l} = \langle v_t, l_t | \hat{H} | v_t, l_t \rangle = & G_v + x_{ll} + y_{ll} l^4 + z_{ll} l^6 + [B_v + d_{Jl} l^2 + h_{lJl} l^4] f(l, l) \\ & - [D_v + h_{Jl} l^2] f(l, l)^2 + H_v f(l, l)^3 . \end{aligned} \quad (5.52)$$

Für die Außerdiagonalelemente der rotatorischen l -Typ-Aufspaltung findet man hingegen:

$$\begin{aligned} U_{l,l+2} = \langle v_t, l_t | \hat{H} | v_t, l_t \pm 2 \rangle = & \frac{1}{4} [q_t + q_{tJ} J(J+1) + q_{tl} (l \pm 1)^2] \\ & \times \sqrt{(v_t \mp l)(v_t \pm l + 2)} f(l, l \pm 2) , \end{aligned} \quad (5.53)$$

Die Matrixelemente der $\Delta l = \pm 4$ -Wechselwirkung lauten:

$$\begin{aligned} U_{l,l+4} = \langle v_t, l_t | \hat{H} | v_t, l_t \pm 4 \rangle = & \frac{1}{4} u_{tt} \\ & \times \sqrt{(v_t \mp l - 2)(v_t \mp l)(v_t \pm l + 2)(v_t \pm l + 4)} f(l, l \pm 4) . \end{aligned} \quad (5.54)$$

Die Variablen f sind im einzelnen gegeben durch:

$$\begin{aligned} f(l, l) &= J(J+1) - l^2 \\ f(l, l \pm 2) &= \sqrt{[J(J+1) - l(l \pm 1)] \times [J(J+1) - (l \pm 1)(l \pm 2)]} \\ f(l, l \pm 4) &= f(l, l \pm 2) \times f(l \pm 2, l \pm 4) . \end{aligned} \quad (5.55)$$

Die verschiedenen Terme besitzen folgende Bedeutung:

G_v	: Schwingungstermwert ,
B_v	: Rotationskonstante ,
D_v, H_v	: Zentrifugalverzerrungskonstanten ,
x_l, y_l, z_l	: Beiträge erster und höherer Ordnung des schwingungsinduzierten Drehimpulses zur Vibrationsenergie ,
d_{Jl}, h_{Jl}	: Terme, die die l -Abhängigkeit der Rotationskonstanten beschreiben ,
h_{Jl}	: Term, der die l -Abhängigkeit der Zentrifugalverzerrungskonstanten beschreibt ,
u_{tt}	: Konstante zur Beschreibung der $\Delta l = \pm 4$ -Wechselwirkung ,
q_l	: l -Typ-Aufspaltungskonstante ,
q_{tJ}, q_{tl}	: Korrekturkonstanten zur Beschreibung des J - und l -abhängigen Teils der l -Typ-Aufspaltung ,
v_t	: Quantenzahl der t -ten Knickschwingung ,
l	: Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses .

An dieser Stelle ist anzumerken, daß im Falle quasilinearer Moleküle mit Knickschwingungen großer Amplitude die Reihenentwicklungen von $\mu_{\alpha\beta}$ und $V(q)$ um die Gleichgewichtskonfiguration nur sehr langsam oder aber gar nicht konvergieren. Solche Moleküle lassen sich zwar zum Teil auch durch den oben genannten effektiven Hamiltonoperator beschreiben, wenn geeignete Terme höherer Ordnung zugefügt werden, eine physikalische Bedeutung dieser Konstanten ist jedoch dann oft nicht mehr gegeben. In solchen Fällen ist es daher nötig, das molekülfeste Koordinatensystem an die Knickbewegung großer Amplitude zu koppeln. Explizit wird dieser Ansatz in der Arbeit von LICHAU [1] vorgestellt.

5.1.4 Resonanzen beim linearen Molekül

Bei der Rotation eines linearen Moleküls muß im Falle der Anregung einer Knickschwingung ein schwingungsinduzierter Drehimpuls entlang der Molekülachse berücksichtigt werden. Dieser Drehimpuls wird durch die Quantenzahl l_t charakterisiert. Die Rotations-Schwingungsenergie eines isotrop-harmonischen Oszillators ist bezüglich l_t entartet. Geht man jedoch zu einem anharmonischen Oszillator und unstarren Rotator über, so müssen Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen berücksichtigt werden (*Coriolis*-Kraft), die zu einer Aufhebung der Entartung führen. Für $|l_t| = 1$ führt eine Resonanz der Energieniveaus zur sogenannten *l*-Typ-Verdopplung, für $|l_t| \geq 2$ spricht man von einer *l*-Typ-Resonanz. Auf Grundlage einer Störungsrechnung zweiter Ordnung stellt die *l*-Typ-Aufspaltungskonstante q_t eine vibrationsunabhängige Größe dar:

$$q_t = 2 \frac{B_e^2}{\nu_t} \left[1 + 4 \sum_j \zeta_{tj} \left(\frac{\nu_t^2}{\nu_j^2 - \nu_t^2} \right) \right] , \quad (5.56)$$

- q_t : l -Typ-Aufspaltungskonstante ,
- ν_t : Frequenz der t -ten Knickschwingung ,
- ν_j : Frequenzen der anderen j -ten Normalschwingungen ,
- ζ_{tj} : *Coriolis*-Wechselwirkungs-Konstante ,
- B_e : Rotationskonstante im Gleichgewichtszustand .

Für die Aufspaltung der verschiedenen $|l_t|$ -Subzustände kann man näherungsweise ableiten [1]:

$$\Delta(|l_t|=1) = \frac{q_t (v_t + 1)}{2} \times J(J + 1) . \quad (5.57)$$

Auf gleichem Wege erhält man für die Aufspaltung der $|l_t| = 2$ -Niveaus:

$$\Delta(|l_t|=2) = \frac{q_t^2 (v_t + 0) (v_t + 2)}{32x_l} \times [J(J + 1)]^2 \quad (5.58)$$

und analog für die Aufspaltung der $|l_t| = 3$ -Niveaus:

$$\Delta(|l_t|=3) = \frac{q_t^3 (v_t - 1) (v_t + 1) (v_t + 3)}{2 (32x_l)^2} \times [J(J + 1)]^3 . \quad (5.59)$$

Wie man anhand der Gleichungen (5.57) bis (5.59) erkennt, wirkt sich die *l*-Typ-Verdopplung aufgrund ihrer J -Abhängigkeit direkt auf die effektive Rotationskonstante eines Subzustandes aus, wohingegen die *l*-Typ-Resonanz sich nur bei den Zentrifugalverzerrungskonstanten bemerkbar macht. Diese Abhängigkeit bildet eine wichtige Hilfe für die Zuordnung der Serien verschiedener Subzustände des NCCNO Moleküls.

Fallen in einem Molekül die Frequenz ν_i einer Grundschiwingung und die Frequenz $\nu_j + \nu_t$ einer Kombinationsschiwingung zufällig näherungsweise zusammen, so kommt es bei übereinstimmenden Symmetrien zu einer Aufspaltung der beteiligten Energieniveaus. Dies bezeichnet man als *Fermi*-Resonanz. Sie wurde erstmals 1931 im Ramanspektrum des CO₂-Moleküls beobachtet [10]. Verantwortlich für diese Resonanz ist Anharmonizität der Normalschwingungen. Das Auftreten einer *Fermi*-Resonanz äußert sich in einem Beitrag erster Ordnung zur Energie des Moleküls. Mittels einer störungstheoretischen Näherung erster Ordnung können die Eigenwerte der gestörten Zustände ϵ_{kn} aus den Energien $E_k^{(0)}$ und $E_n^{(0)}$ der ungestörten Zustände berechnet werden. Dies erfolgt durch das Lösen der Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} E_k^{(0)} - \epsilon & W_F \\ W_F & E_n^{(0)} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 . \quad (5.60)$$

Die Eigenwerte der gestörten Zustände berechnen sich somit zu:

$$\epsilon_{kn} = \frac{E_k^{(0)} + E_n^{(0)}}{2} \pm \sqrt{4W_F^2 + \Delta E_{kn}^2} , \quad (5.61)$$

mit $\Delta E_{kn} = E_k^{(0)} - E_n^{(0)}$. Das Matrixelement W_F bezeichnet man als den sogenannten *Fermi*-Parameter. Eine Streckschiwingung ν_i kann in Resonanz mit einer Knickschiwingung ν_t treten, wenn ein Matrixelement

$$W_F = \langle v_i, v_t^{l_t} | \hat{H} | v_i - 1, (v_t + 2)^{l_t} \rangle \quad (5.62)$$

$$= W_e \sqrt{(v_t + 2)^2 - l_t^2} \frac{\sqrt{v_i}}{2} \quad (5.63)$$

$$= -\frac{\phi_{itt}}{\sqrt{2}} \sqrt{(v_t + 2)^2 - l_t^2} \frac{\sqrt{v_i}}{2} \quad (5.64)$$

existiert [11]. ϕ_{itt} ist die kubische Kraftkonstante, über die die Normalschwingungen gekoppelt sind. Wechselwirken zwei Schwingungen zufällig miteinander, die keinerlei Entartung aufweisen, so gilt für das Matricelement:

$$W_F = \langle v_i, v_t | \hat{H} | v_i - 1, v_t + 2 \rangle \quad (5.65)$$

$$= \frac{\phi_{itt}}{2} [(v_t + 1)(v_t + 2)(\frac{v_i}{2})]. \quad (5.66)$$

Es ist darauf hinzuweisen, daß die Matricelemente in erster Näherung keine Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J zeigen, somit vom Rotationszustand des Moleküls unabhängig sind. Aufgrund der unterschiedlichen Zentrifugalverzerrung in den an der Resonanz beteiligten Schwingungszuständen ist somit die *Fermi*-Wechselwirkung abhängig vom Rotationszustand. Die Stärke der Wechselwirkung hängt von der energetischen Separation der beteiligten Energieniveaus und der Größe des Matricelementes W_F ab. Treten zwei Energieniveaus in Resonanz zueinander, so bezeichnet man dies auch als *Fermi*-Diade, bei mehreren Energieniveaus spricht man hingegen von einer *Fermi*-Polyade.

Coriolis-Resonanzen können dann auftreten, wenn durch die während einer Streckschwingung wirkenden *Coriolis*-Kräfte eine Knickbewegung gleicher Frequenz induziert wird. Die *Coriolis*-Kraft \mathbf{F}_c ergibt sich aus dem Vektorprodukt des Vektors der Winkelgeschwindigkeit und des Vektors der durch die Schwingungsverrückung der Kerne erzielten Geschwindigkeit:

$$\mathbf{F}_c = 2 m_n (\boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{r}}_n), \quad (5.67)$$

- \mathbf{F}_c : *Coriolis*-Kraft,
- m_n : Masse des n -ten Massepunktes,
- $\boldsymbol{\omega}$: Vektor der Winkelgeschwindigkeit,
- $\dot{\mathbf{r}}_n$: Schwingungsgeschwindigkeit des n -ten Massepunktes.

Diese induzierte Knickbewegung kann nun mit der in der Rotationsebene liegenden Knickschwingung wechselwirken, so daß die Entartung der Knickschwingungsniveaus aufgehoben wird. Der Aufspaltungseffekt ist jedoch nur dann groß, wenn sich die Schwingungsfrequenzen der Streck- und Knickschwingung nicht sehr stark unterscheiden. Die *Coriolis*-Resonanz-Matricelemente sind rotationsabhängig und koppeln lediglich $\Delta l = \pm 1$ -Zustände. In der Abbildung 5.2 ist die Wechselwirkung einer asymmetrischen Streckschwingung und einer Knickschwingung eines dreiatomigen linearen Moleküls dargestellt. Die Pfeile geben die mit der Streckschwingung verbundenen Bewegungsrichtungen an, die nicht ausgefüllten Kreise deuten die durch die *Coriolis*-Kraft induzierten Verrückungen an. Die Matricelemente des Resonanzoperators lauten [4]:

$$\left\langle v_i - 1, v_t^{l_t}, l \left| \hat{H} \right| v_i, (v_t - 1)^{\pm l_t}, l \pm 1 \right\rangle = -\Omega_{it} B_y \zeta_{i,t}^y [v_i(v_t \mp l_t)]^{\frac{1}{2}} [(J \mp l)(J \pm l \pm 1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (5.68)$$

wobei für Ω_{it} gilt:

$$\Omega_{it} = \left[(\omega_i + \omega_t) / 2 (\omega_i \omega_t)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (5.69)$$

$\zeta_{i,t}^y$ repräsentiert die *Coriolis*-Kopplungskonstante der beiden Normalschwingungen, B_y die Rotationskonstante und ω die Wellenzahl der Schwingung.

5.1.5 Die Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten

Bevor im Detail auf die Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten der verschiedenen Subbanden eines linearen Moleküls eingegangen wird, sollen zunächst einige wichtige Begriffe zur

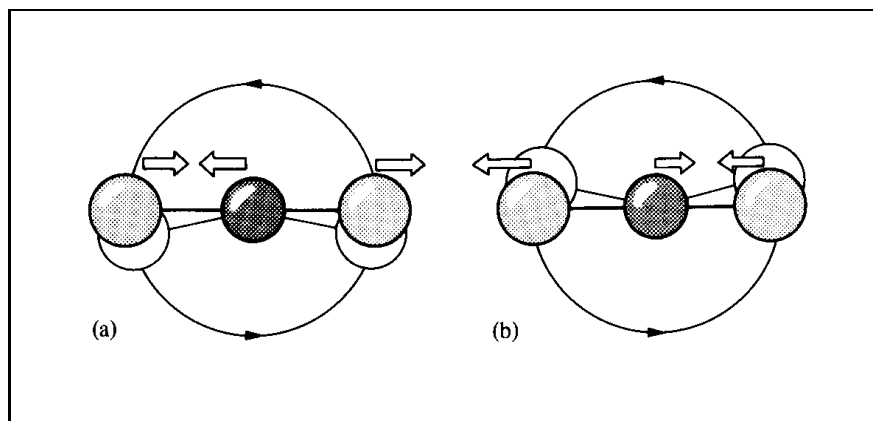


Abbildung 5.2 *Coriolis*-Wechselwirkung zwischen einer asymmetrischen Streckschwingung und einer Knickschwingung eines dreiatomigen linearen Moleküls. Die Pfeile geben die mit der Streckschwingung verbundenen Verrückungen der Atome an. Die durch die *Coriolis*-Kräfte induzierten Verrückungen sind durch die nicht ausgefüllten Kugeln angedeutet.

Beschreibung linearer Moleküle erläutert werden. Die durch die Schwingungsquantenzahlen v_i gekennzeichneten Zustände eines Moleküls bezeichnet man als Schwingungszustände, wohingegen die durch die Schwingungsquantenzahlen v_i und vibratorische Drehimpulsquantenzahlen l_t , mit den dazugehörigen Paritäten e oder f, bezeichneten Zustände als Schwingungs-Subzustände benannt werden. Nach BROWN *et al.* [12] werden die Rotations-Schwingungsniveaus eines Schwingungs-Subzustandes zu Niveaus der Symmetrie e oder f zusammengefaßt. Niveaus der Parität $+(-J)^J$ erhalten die Kennzeichnung e wohingegen Niveaus der Parität $-(-J)^J$ die Bezeichnung f erhalten.

Unter einer Bande soll im folgenden alle Übergänge zwischen zwei Schwingungszuständen und unter einer Subbande die Übergänge zwischen zwei Schwingungs-Subzuständen verstanden werden. Als Fundamentalbande bezeichnet man Übergänge zwischen einem Grundzustand und einem einfach angeregten Zustand, heiße Banden (*hot bands*) sind Übergänge von einem angeregten Zustand in einen höher angeregten. Einzelne Rotations-Vibrations-Linien werden als P(J)-, Q(J)- oder R(J)-Zweig-Linie bezeichnet. Die Rotationsquantenzahl J bezieht sich jeweils auf das untere Vibrations-Niveau.

Nachdem eine NCCNO-Subbande zugeordnet war, wurden Reihenentwicklungskonstanten mittels

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} = & \tilde{\nu}_c + B'_{ps} J' (J' + 1) - B''_{ps} J'' (J'' + 1) - D'_{ps} [J' (J' + 1)]^2 \\ & + D''_{ps} [J'' (J'' + 1)]^2 + H'_{ps} [J' (J' + 1)]^3 + H''_{ps} [J'' (J'' + 1)]^3 + \dots \end{aligned} \quad (5.70)$$

bestimmt. $\tilde{\nu}$ repräsentiert die gemessene Übergangswellenzahl, $\tilde{\nu}_c$ das Zentrum der Subbande und B_{ps} die Rotationskonstante. D_{ps} und H_{ps} sind die Zentrifugalverzerrungskonstanten. Die Bezeichnung *ps* steht für Reihenentwicklung (engl., power series). Die einfach gestrichenen Größen repräsentieren Konstanten des oberen Zustandes, wohingegen die doppelt gestrichenen Größen Konstanten des unteren Zustandes darstellen. Für den Rotations-Schwingungstermwert $T(J)$ eines Subzustandes gilt somit:

$$T(J) = G_c + B_{ps} J (J + 1) - D_{ps} [J (J + 1)]^2 + H_{ps} [J (J + 1)]^3 + \dots \quad (5.71)$$

G_c stellt den Schwingungstermwert des Subzustandes dar. Die Reihenentwicklungskonstanten sind physikalisch nur bedingt aussagekräftig, da weder notwendige Resonanzen, wie die l -Typ-

Verdopplung und die *l*-Typ-Resonanz, noch zufällige Resonanzen wie *Fermi*- oder *Coriolis*-Resonanzen bei der Anpassung berücksichtigt werden. Das Ziel der Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten ist die einfache und schnelle Reproduktion von Lineinpositionen bekannter bzw. die Extrapolation noch zu identifizierender Rotations-Vibrations-Übergänge.

Durch die Verwendung von Reihenentwicklungskonstanten höherer Ordnung kann es unter Umständen gelingen, die Linienpositionen von *global* gestörten Subbanden befriedigend zu reproduzieren. Von einer *globalen* Störung spricht man, wenn alle Rotations-Schwingungs-Übergänge einer Bande gestört sind. Im Falle von *lokalen* Störungen, bei denen nur einige Rotations-Schwingungs-Übergänge einer Subbande gestört sind, ergibt eine Anpassung von Reihenentwicklungskonstanten meist ein nur sehr unbefriedigendes Ergebnis. Um dennoch Konstanten ausreichender Güte bestimmen zu können, wurden Übergänge im Bereich dieser *lokalen* Störungen im Fit mit Null gewichtet.

Von sämtlichen NCCNO-Subbanden im mittleren Infrarot wurden auf diesem Wege Reihenentwicklungskonstanten bestimmt, da praktisch sämtliche Vibrationszustände *lokal* und *global* gestört sind. Dies ist in Anbetracht des Vorhandenseins einer niedrigliegenden Knickschwingung, der CCN-Knickschwingung ν_7 , nicht sehr verwunderlich, führt diese doch zu einer sehr hohen Zustandsdichte und damit zu einer sehr großen Zahl potentieller Resonanzpartner in den untersuchten Wellenzahlenbereichen.

5.2 Gängige quantenchemische *ab initio* -Berechnungen

Im Zuge der stark wachsenden Rechenleistung moderner Computer, werden in zunehmenden Maße *ab initio* -Berechnungen zur Voraussage einer Vielzahl von Moleküleigenschaften wie beispielsweise Molekülstrukturen, harmonischen Schwingungsfrequenzen oder Schwingungspotentialfunktionen herangezogen. Mit diesen Informationen kann der moderne Chemiker in die Lage versetzt werden, unbekannte Moleküle durch Vergleich der experimentellen Eigenschaften mit den theoretisch berechneten zu identifizieren. Da im Rahmen dieser Arbeit immer wieder auf quantenchemische Molekülberechnungen Bezug genommen wird, soll im folgenden kurz auf wichtige Konzepte und Begriffe von *ab initio* -Berechnungen eingegangen werden. Die Darstellung orientiert sich an dem Skriptum von JENSEN [13] und der Arbeit von LICHAU [1].

Durch die Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung erfolgt zunächst eine Separation der elektronischen Schrödinger-Gleichung und der Kern-Schrödinger-Gleichung. Die elektronische Schrödinger-Gleichung beschreibt die Bewegung von U Elektronen im elektrischen Feld von W Kernen. Diese Annahme erscheint sinnvoll, da sich die sehr leichten Elektronen sehr viel schneller als die schwereren Kerne bewegen. Die Elektronen folgen praktisch trägheitslos der Kernbewegung. Das Ziel von *ab initio* -Berechnungen ist die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\left[\hat{T}_e + V(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) \right] \psi_e(\mathbf{R}^{(0)}, \mathbf{r}_e) = V_e(\mathbf{R}_n^{(0)}) \psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) \quad (5.72)$$

oder anders formuliert

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{R}^{(0)}, \mathbf{r}_e) = V_e(\mathbf{R}_n^{(0)}) \psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e). \quad (5.73)$$

\hat{T}_e	: Operator der kinetischen Energie der Elektronen,
\hat{H}_e	: elektronischer Hamiltonoperator,
$V(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e)$: potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkung,
$\mathbf{R}_n^{(0)}$: festgehaltene Kernkoordinaten,
\mathbf{r}_e	: Elektronenkoordinaten,
$V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$: Energie-Eigenwerte der Elektronen,
$\psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e)$: elektronische Wellenfunktion.

Drückt man den gesamten elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_e in atomaren Einheit aus, so gilt:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^U \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{i=1}^U \sum_{n=1}^W \frac{Z_n}{r_{in}} + \sum_{i=1}^U \sum_{j>1}^U \frac{1}{r_{ij}}. \quad (5.74)$$

∇^2	: Quadrat des Nabla-Operators, Bildung der zweiten Ableitungen nach den Elektronenkoordinaten,
Z_n	: Ladungszahl des Kernes n ,
$r_{i\alpha}$: Abstand des i -ten Elektrons vom α -ten Kern,
r_{ij}	: Abstand zwischen dem i -ten und j -ten Elektron,
i, j	: Laufzahl der Elektronen,
n	: Laufindex der Kerne.

Der erste Term in Gleichung (5.74) beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die anziehende Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen und der dritte die Abstoßungsenergie der Elektronen. Um die Gesamtenergie für eine feste Kerngeometrie zu berechnen, muß zusätzlich ein Term

$$\hat{H}_{NNI} = \sum_{n=1}^W \sum_{n'>n}^W \frac{Z_n Z_{n'}}{R_{nn'}} \quad (5.75)$$

berücksichtigt werden, der die Kern-Kern-Wechselwirkung beschreibt. Die Berechnung der Energieeigenwerte der elektronischen Schrödingergleichung (5.73) für verschiedene Kerngeometrien liefert die Potentialfunktion des Moleküls. Am Minimum dieser Funktion besitzt das Molekül die sogenannte r_e -Struktur.

Da die Gleichung (5.73) für Moleküle nicht explizit gelöst werden kann, müssen Verfahren zur näherungsweisen Lösung verwendet werden, die im einzelnen kurz vorgestellt werden.

5.2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren (HF)

Bei der Hartree-Fock-Methode wird als Modellfunktion der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes eines Moleküls eine einzige Slater-Determinante Ψ^{HF} verwendet:

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{U}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \cdots & \phi_U(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \cdots & \phi_U(\mathbf{r}_2)\beta(2) \\ \phi_1(\mathbf{r}_3)\alpha(3) & \phi_1(\mathbf{r}_3)\beta(3) & \phi_2(\mathbf{r}_3)\alpha(3) & \cdots & \phi_U(\mathbf{r}_3)\beta(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_U)\alpha(U) & \phi_1(\mathbf{r}_U)\beta(U) & \phi_2(\mathbf{r}_U)\alpha(U) & \cdots & \phi_U(\mathbf{r}_U)\beta(U) \end{vmatrix}. \quad (5.76)$$

Dies ist die einfachste Beschreibung eines U -Elektronensystems durch Einelektronenfunktionen $\phi_a(r_i)\alpha$ bzw. $\phi_a(r_i)\beta$, die das Pauli-Prinzip erfüllen. α und β sind die Elektronenspinfunktionen. Die sogenannten Raumfunktionen $\phi_a(r_i)$ beschreibt man als Linearkombinationen von bekannten orthogonalen Funktionen $\chi_\mu(r_i)$ mit den Linearkoeffizienten $C_{\mu a}$:

$$\phi_a(r_i) = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu a} \chi_\mu(r_i). \quad (5.77)$$

Die k Funktionen $\chi_\mu(r_i)$ bezeichnet man auch als sogenannten Basissatz. Ziel des Hartree-Fock-Verfahrens ist es, bei einem gegebenen Satz von Basisfunktionen die Koeffizienten $C_{\mu a}$ so zu variieren, daß der Erwartungswert der Slater-Determinante minimal wird. Der Erwartungswert wird dabei umso kleiner sein, je mehr Basisfunktionen k verwendet werden. Da es jedoch prinzipiell nicht möglich ist, die exakte Wellenfunktion durch eine Slater-Determinante zu beschreiben, wird der Erwartungswert der Energie immer größer sein als der tatsächliche Wert.

Die Hartree-Fock-Theorie beschreibt die Elektronenwechselwirkung als die Wechselwirkung eines Elektrons mit einer diffusen Ladungswolke, durch die die gemittelte Verteilung der anderen Elektronen beschrieben wird. Die Bewegungen der verschiedenen Elektronen werden somit als unabhängig, d. h. nicht korreliert, angesehen, was nicht der tatsächlichen physikalischen Situation entspricht. Sämtliche aufwendigeren Näherungslösungen der Schrödingergleichung versuchen auf unterschiedlichem Wege, diese Elektronenkorrelation zu beschreiben.

5.2.2 Störungsrechnungen n -ter Ordnung nach Møller-Plesset (MP n)

Die Berechnungen nach Møller-Plesset basieren auf einer störungstheoretischen Beschreibung n -ter Ordnung der Elektronen-Korrelationsenergie. Der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_e kann geschrieben werden als:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_e^{(0)} + \lambda \hat{H}_e^{(1)} + \lambda^2 \hat{H}_e^{(2)} + \dots, \quad (5.78)$$

wobei λ ein Störparameter zwischen Null und Eins ist und $\hat{H}_e^{(n)}$ Störoperatoren n -ter Ordnung des ungestörten elektronischen Hamiltonoperators $\hat{H}_e^{(0)}$ darstellen. Analog kann man für die Energieeigenwerte E_m ableiten

$$E_m = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots. \quad (5.79)$$

Die Eigenfunktionen ψ_m des Hamilton-Operators lassen sich als Linearkombinationen der Wellenfunktionen des ungestörten Zustandes $\psi_k^{(0)}$ darstellen:

$$\psi_m = \sum_k c_{km}(\lambda) \psi_k^{(0)}. \quad (5.80)$$

Analog zu den Eigenwerten können auch die Entwicklungskoeffizienten in einer Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$c_{km} = c_{km}^{(0)} + c_{km}^{(1)} \lambda + c_{km}^{(2)} \lambda^2 + \dots. \quad (5.81)$$

Für den Beitrag des Störterms erster Ordnung kann man

$$E_m^{(1)} = \left\langle \psi_m^{(0)} \left| \hat{H}_e^{(1)} \right| \psi_m^{(0)} \right\rangle \quad (5.82)$$

ableiten, wohingegen die Korrekturen zweiter Ordnung durch

$$E_m^{(2)} = \left\langle \psi_m^{(0)} \left| \hat{H}_e^{(2)} \right| \psi_m^{(0)} \right\rangle + \sum_{k \neq m} \frac{\left\langle \psi_m^{(0)} \left| \hat{H}_e^{(1)} \right| \psi_k^{(0)} \right\rangle \left\langle \psi_k^{(0)} \left| \hat{H}_e^{(1)} \right| \psi_m^{(0)} \right\rangle}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (5.83)$$

gegeben sind. Bei der Störungsrechnung nach Møller-Plesset wird nun $\hat{H}_e^{(0)}$ so gewählt, daß die Slater-Determinante des elektronischen Grundzustandes und der angeregten Zustände Eigenfunktionen dieses Operators sind; somit beschreiben die Störoperatoren $\hat{H}_e^{(n)}$ die Elektronenkorrelation. Häufig oszillieren die berechneten Energien von MP n -Rechnungen um den tatsächlichen Wert und konvergieren erst langsam mit zunehmender Ordnung n .

5.2.3 Die Dichtefunktionalberechnungen

Im Falle der Dichtefunktionaltheorie wird die Energie eines Moleküls als Funktional der Elektronendichte formuliert. Die elektronische Energie E wird in vier Terme aufgegliedert:

$$E = E^T + E^N + E^R + E^{XC}. \quad (5.84)$$

- E^T : kinetische Energie der Elektronen,
- E^N : Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Kernen
und zwischen den Elektronen und den Kernen,
- E^R : Coulomb-Wechselwirkung eines Elektrons mit den restlichen Elektronen,
- E^{XC} : Beiträge zur Energie durch den Elektronenspin und die Elektronenkorrelation.

Der Energiebeitrag E^{XC} kann in einen Austauschterm E^X und einen Korrelationsterm E^C aufgeteilt werden:

$$E^{XC} = E^X + E^C. \quad (5.85)$$

Im Jahre 1988 publizierte BECKE [14] einen Ansatz für den Austauschterm auf Grundlage der Elektronendichte ρ , im gleichen Jahr wurde von LEE, YANG und PARR [15] eine Beziehung für die Elektronenkorrelation entwickelt. Man spricht daher auch von sogenannten *BLYP*-Berechnungen:

$$E^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d\mathbf{r}, \quad (5.86)$$

$$E^C = -a \int \frac{\rho + b\rho^{-2/3} (t_{HF} - 2t_W) e^{-c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}} d\mathbf{r}. \quad (5.87)$$

x steht für den Gradienten der Elektronendichte, γ ist eine Konstante, t_W steht für die lokale Weizsäcker-Dichte, t_{HF} für die lokale Hartree-Fock-Dichte der kinetischen Energie. Mit der *BLYP*-Methode sind auch relativ große Moleküle berechenbar geworden, allerdings stellt sie kein echtes *ab initio* -Verfahren dar, da einige empirisch bestimmte Parameter in die Berechnungen mit eingehen.

5.2.4 Konfigurationswechselwirkung (CI)- und Coupled-Cluster (CC) -Berechnungen

Bei der Theorie der Konfigurationswechselwirkung (CI) wird die Modell-Wellenfunktion Ψ^{CI} als Linearkombination von Slater-Determinanten $\Psi_i^{HF}(r)$ formuliert:

$$\Psi^{CI} = c_0 \Psi^{HF} + \sum_i c_i \Psi_i^{HF} + \sum_{i''} c_{i''} \Psi_{i''}^{HF} + \sum_{i'''} c_{i'''} \Psi_{i'''}^{HF} + \dots \quad (5.88)$$

Die Koeffizienten c_i werden so optimiert, daß der Erwartungswert der Modellfunktion möglichst klein wird. Die außerdiagonalen Elemente der Hamilton-Matrix

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_e | \Psi^{HF} \rangle & \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_1^{HF} \rangle & \dots & \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_{1'}^{HF} \rangle & \dots \\ \langle \Psi_1^{HF} | \hat{H}_e | \Psi^{HF} \rangle & \langle \Psi_1^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_1^{HF} \rangle & \dots & \langle \Psi_1^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_{1'}^{HF} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \langle \Psi_{1'}^{HF} | \hat{H}_e | \Psi^{HF} \rangle & \langle \Psi_{1'}^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_1^{HF} \rangle & \dots & \langle \Psi_{1'}^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_{1'}^{HF} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (5.89)$$

repräsentieren Wechselwirkungen der verschiedenen durch die Slater-Determinanten beschriebenen Zuständen. Man unterscheidet verschiedene Niveaus der CI-Berechnungen: Bei der CISD-Berechnung werden einfach und zweifach angeregte Zustände berücksichtigt, bei CISDTQ werden auch dreifache- und vierfache Substitutionen einbezogen. Solche Berechnungen sind allerdings sehr aufwendig, daher wurde die CISD(TQ)-Methode entwickelt, bei der nur bedingt drei- und vierfache Anregungen berücksichtigt werden.

Bei der Coupled-Cluster-(CC)-Methode werden Korrelationsbeiträge von Vier-Teilchen-Wechselwirkungen durch Wechselwirkungen von zwei Zwei-Teilchen-Systemen beschrieben. Solche Systeme bezeichnet man als Cluster, sie bestehen aus einem Elektronenpaar. Im Vergleich zur CI-Methode werde also Vierfachanregungen durch zwei Zweifachanregungen und Sechsfachanregungen durch drei Zweifachanregungen beschrieben. Man spricht somit von CCD- und CCSDT-Berechnungen. Bei der vereinfachten CCSD(T)-Methode werden sowohl einfache als auch zweifache Anregungen berücksichtigt, mit Hilfe der Störungstheorie werden auch dreifach substituierte Slaterdeterminanten einbezogen. Bei dem QCI-Verfahren handelt es sich um ein vereinfachtes CC-Verfahren. Näheres dazu findet man bei SCUSERIA und LEE [16].

5.2.5 Die Basissätze

Die meisten *ab initio* -Berechnungen benutzen Basissätze, die aus Gauß-Typ-Funktionen aufgebaut sind (GTO, Gauß Type Orbitals). Man unterscheidet unkontrahierte Gauß-Orbitale, die aus einem primitiven Gauß-Orbital besteht, und kontrahierte Gauß-Orbitale, die Linearkombinationen von mehreren primitiven Gauß-Orbitalen sind. Werden zwei primitive Gauß-Orbitale verwendet, so spricht man von einem STO-2G Basissatz, bei dreien von STO-3G. Bei den einfachsten Hartree-Fock-Berechnungen verwendet man für jedes Atom so viele Basisfunktionen, daß die Elektronen des Atoms durch diese Ein-Elektronen-Funktionen beschrieben werden können und sich der Basissatz aus s -, p -, d -, ... Funktionen zusammensetzt. Diese Basisfunktionen bezeichnet man als den minimalen Basissatz. Für die Atome Li und Be benötigt man beispielsweise eine $1s$ - und $2s$ -Funktion, in der Praxis werden jedoch noch die Basisfunktionen $2p$ dazugenommen. Minimale Basissätze sind für eine präzise Beschreibung der elektronischen Konfiguration nicht allzu geeignet. Es existieren zwei verbesserte Basissätze:

- Bei den sogenannten *split valence*-Basissätzen werden für die Kern- und Valenzschalen unterschiedliche Basissätze verwendet. Bsp.: Der Basissatz 3-21G besteht aus einem STO-3G Basissatz für die Kernschalen und für die Valenzschale aus zwei primitiven lokalisierten Orbitalen und einem delokalisierten Satz unkontrahierter Orbitale. Anisotrope Ladungsverteilungen werden allerdings nicht sehr gut beschrieben.

Tabelle 5.3 Korrelationskonsistente polarisierte Basissätze für die Elemente der zweiten Periode [17].

Elemente	Bezeichnung	primitive Orbitale	kontrahierte Orbitale
Li - Ne	cc-pVDZ	(9s4p1d)	[3s2p1d]
	cc-pVTZ	(10s5p2d1f)	[4s3p2d1f]
	cc-pVQZ	(12s6p3d2f1g)	[5s4p3d2f1g]
	cc-pV5Z	(14s8p4d3f2g1h)	[6s5p4d3f2g1h]

- Bei den *Polarisations*-Basissätzen werden zusätzliche primitive Orbitale mit höherer l -Quantenzahl in der Valenzschale berücksichtigt. Bei dem 6-31G*-Basissatz werden ab der zweiten Periode sechs d -Funktionen verwendet, bei 6-31G** werden bei den Atomen H bis Ar noch drei primitive p -Typ-Gauß-Orbitale verwendet.

DUNNING [17] hingegen entwickelte die sogenannten korrelationskonsistenten (cc, engl., correlation consistent) Basissätze, die eine systematische Annäherung an das Basissatz-Limit durch sukzessive Vergrößerung des Basissatzes erlauben. Der Begriff korrelationskonsistent impliziert, daß jede Vergrößerung des Basissatzes im gleichen Maße zur Korrelationsenergie beiträgt. Für die Elemente der zweiten Periode werden n 1s-, n 2p-, n 3d-, $(n-1)$ 4f-, $(n-2)$ 5g- und $(n-3)$ 6h-Orbitale verwendet. Im Falle von $n = 1$ spricht man von einem double-zeta-Basissatz, für $n = 2$ von einem triple-zeta Basissatz.

Mittels primitiven s - und p -Orbitalen werden durch Hartree-Fock-Optimierungen die Orbitalkoeffizienten ermittelt. Diese primitiven Funktionen werden dann um die oben genannten Korrelations-Terme ergänzt und die Orbitalkoeffizienten mit einer CI-Berechnung weiter optimiert. Abschließend werden die primitiven s - und p -Orbitale kontrahiert. In der Tabelle 5.3 sind die korrelationskonsistenten polarisierten Basissätze für die Atome der zweiten Periode aufgeführt. Da die l -Quantenzahl größer als eins ist, tragen die Basissätze die Beschreibung polarisiert.

5.3 Überblick über bisherige Arbeiten am Cyanofulminat

Obwohl Cyanofulminat (NCCNO) schon seit mehr als 30 Jahren in der organischen Chemie als Reagenz in 1,3-dipolaren Cycloadditionen bekannt ist [18, 19], ist dessen Nachweis erst vor etwas mehr als 10 Jahren mittels Matrix-Isolationsspektroskopie gelungen. Die Spektroskopie von NCCNO in der Gasphase wird hingegen erst seit einigen Jahren betrieben. Im folgenden wird zunächst auf die bisherigen niedrig- und hochauflösenden spektroskopischen Arbeiten am NCCNO-Molekül eingegangen, bevor die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen und erzielten Ergebnisse im Detail erläutert werden.

5.3.1 Spektroskopische und theoretische Untersuchungen

Im Jahre 1987 gelang es MAIER und TELES [20] erstmals, Cyanofulminat (NCCNO) pyrolytisch darzustellen, zusammen mit Argon auf einem 10 K kalten Fenster zu kondensieren und zwischen 400 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} mittels niedrig auflösender FTIR-Spektroskopie zu charakterisieren. Die Spektroskopie von NCCNO in der Gasphase ist eng mit den Namen PASINSZKI und WESTWOOD verbunden. Im Jahre 1995 gelang es ihnen, NCCNO in der Gasphase mittels Photoelektronen-, niedrigauflösender FTIR- und Photoionisations-Massenspektroskopie nachzuweisen [21]. In einem spektralen Bereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} nahmen sie ein FTIR-Spektrum mit 0.5 cm^{-1} Auflösung auf und konnten sechs der sieben Fundamentalschwingungen

Tabelle 5.4 Experimentelle [20, 22] und berechnete [22] Bandenlagen von NCCNO.

	Zuordnung	Gasphase	Matrix	QCISD	QCISD(T)
ν_1	$\nu(\text{CNO})_{\text{as}}$	2328 cm^{-1}	2356 cm^{-1}	2526 cm^{-1}	2445 cm^{-1}
ν_2	$\nu(\text{NC})$	2192 cm^{-1}	2192 cm^{-1}	2306 cm^{-1}	2231 cm^{-1}
ν_3	$\nu(\text{CNO})_{\text{s}}$	1442 cm^{-1}	1445 cm^{-1}	1456 cm^{-1}	1460 cm^{-1}
ν_4	$\nu(\text{CC})$	722 cm^{-1}		736 cm^{-1}	733 cm^{-1}
ν_5	$\delta(\text{CNO})$	511 cm^{-1}		502 cm^{-1}	475 cm^{-1}
ν_6	$\delta(\text{NCC})$	409 cm^{-1}	407 cm^{-1}	438 cm^{-1}	405 cm^{-1}
ν_7	$\delta(\text{CCN})$			94 cm^{-1}	54 cm^{-1}

identifizieren, die in der Tabelle 5.4 aufgeführt sind. Im Jahre 1996 folgte eine umfangreichere ergänzende Arbeit von PASINSZKI und WESTWOOD [22], die darüberhinaus spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten Spektralbereich und umfangreiche quantenchemische *ab initio* -Berechnungen enthielt.

Sowohl die Konturen der Streckschwingungsbanden als auch die *ab initio* -Berechnungen deuten auf eine sehr niedrigliegende CCN-Knickschwingung großer Amplitude mit möglicherweise quasilinearem Verhalten hin. Die quantenchemischen Berechnungen auf QCISD- und QCISD(T)-Niveau mit dem Popleschen Basissatz 6-31G* lieferten ein sehr anharmonisches Knickschwingungspotential, das sehr flach und breit ist, jedoch keine Barriere zur Linearität aufweist. Die folgenden Potentialfunktionen $V(\rho)$ als Funktion des CCN-Bindungswinkels ρ wurden ermittelt:

$$V(\rho)_{\text{QCISD}} = 0.3694 \rho^2 + 1.1 \times 10^{-4} \rho^4, \quad (5.90)$$

$$V(\rho)_{\text{QCISD(T)}} = 0.076 \rho^2 + 1.1 \times 10^{-4} \rho^4 + 1.7 \times 10^{-8} \rho^6. \quad (5.91)$$

Gerade die Berechnung auf QCISD(T)-Niveau liefert ein sehr anharmonisches Potential mit erheblichem quartischen Anteil. Die harmonische Wellenzahl der niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung wurde zu 94 cm^{-1} bzw. 54 cm^{-1} berechnet. Sämtliche berechneten Bandenlagen sind in der Tabelle 5.4 aufgeführt. Eine Berechnung der Verteilung der potentiellen Energie auf die verschiedenen Schwingungsfreiheitsgrade (PED, engl., Potential Energy Distribution) auf Grundlage von unskalierten QCISD-Kraftkonstanten zeigt, daß die symmetrische und asymmetrische CNO-Streckschwingung ν_3 und ν_1 in guter Näherung jeweils als reine NO- bzw. CN-Schwingung beschrieben werden können. Die PED-Werte der anderen Schwingungen deuten auf starke Kopplungen dieser Schwingungen hin.

Das Photoelektronen-Spektrum zeigt keine Aufspaltung der in einem regulär linearen Molekül entarteten π -Orbitale. In einer späteren Veröffentlichung von GUO *et al.* [23] wurde die Zuordnung der CNO-Knickschwingung ν_5 korrigiert. Die Lage der ν_5 -Bande wurde dann zu 422 cm^{-1}

Tabelle 5.5 Ermittelte spektroskopische Konstanten von NCCNO für den Schwingungsgrundzustand und die Zustände (ν_4) , $(\nu_5 + \nu_6)$, (ν_6) und $(\nu_6 + \nu_7)$ [23].

	$\tilde{\nu}_e / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	$D / 10^{-9} \text{cm}^{-1}$	$q / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$q_D / 10^{-12} \text{cm}^{-1}$
(GS)	0.0	0.077 085 54 (34)	4.570 (30)		
(ν_4) (σ)	714.753 941 (57)	0.077 024 82 (35)	4.583 (30)		
$(\nu_5 + \nu_6)$ (σ)	826.291 859 (79)	0.077 270 47 (35)	4.208 (31)		
(ν_6) (π)	403.925 967 (61)	0.077 214 63 (35)	4.504 (30)	0.314 77 (52)	0.258 (88)
$(\nu_6 + \nu_7)$ (σ)	490.123 622 (70)	0.077 619 02 (35)	2.643 (32)		

Tabelle 5.6 Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten verschiedener NCCNO-Isotopomere [24].

	B /MHz	D /kHz	I_0 /uÅ ²
NCCNO	2 310.997 796 (59)	0.149 3 (17)	218.684 4
¹⁵ NCCNO	2 245.150 80 (13)	0.137 4 (57)	225.098 1
N ¹³ CCNO	2 290.862 681 (70)	0.134 1 (22)	220.606 4
NCC ¹⁵ NO	2 297.896 35 (12)	0.132 0 (49)	219.931 2
NCCN ¹⁸ O	2 205.346 1 (2)	0.120 (11)	229.160 9

bestimmt. Im Laufe ihrer spektroskopischen Untersuchungen stellten PASINSZKI und WESTWOOD fest, daß das NCCNO-Molekül gar nicht so instabil ist, wie zunächst erwartet. Bei einem Druck von rund 60 Pa in ihrer IR-Absorptionszelle nahm die Konzentration von NCCNO erst nach zwei Stunden um rund 90 % ab, so daß das NCCNO-Molekül besser als semi-stabil bezeichnet werden sollte.

Im gleichen Jahr wurde von GUO *et al.* [23] im Laboratorium von P. BERNATH erstmals ein hochaufgelöstes FTIR-Spektrum von NCCNO im mittleren Infrarot von 200 cm⁻¹ bis 4 000 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 0.005 cm⁻¹ aufgenommen. NCCNO wurde durch die Pyrolyse seines Dimers Dicyanofuroxan (NCCNO)₂ generiert und im langsamen Fluß durch die IR-Absorptionszelle gepumpt. Aus dem äußerst komplexen Spektrum, das eine Liniendichte von rund 100 Linien pro cm⁻¹ aufweist, konnte die Lage der CC-Streckschwingungsfundamentalen ν_4 zu 714 cm⁻¹ und das Bandenzentrum der NCC-Knickschwingungsfundamentalen ν_6 zu 404 cm⁻¹ bestimmt werden. Eine Bande um 490 cm⁻¹, die zunächst als CNO-Knickschwingungsfundamentale identifiziert wurde, konnte der Kombinationsbande $\nu_6 + \nu_7$ zugeordnet werden, da keinerlei Hinweise auf einen Q-Zweig im Spektrum entdeckt werden konnte. Aus dieser Kombinationsbande wurde die Lage der niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 zu 86 cm⁻¹ abgeschätzt. Eine Bande um 826 cm⁻¹ konnte der Kombinationsbande $\nu_5 + \nu_6$ zugeordnet werden. Daraus wurde das Bandenzentrum der nicht direkt beobachteten CNO-Knickschwingungsfundamentalen ν_5 auf 422 cm⁻¹ geschätzt. In der Tabelle 5.5 sind die ermittelten spektroskopischen Konstanten der verschiedenen Schwingungszustände aufgeführt.

Die symmetrische und asymmetrische CNO-Streckschwinung ν_1 und ν_3 sowie die NC-Streckschwinung ν_2 konnten nicht im Detail analysiert werden, da die Struktur der Absorptionsbanden wegen des Auftretens zahlreicher *hot bands* in Verbindung mit der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 zu komplex ist.

Ende des Jahres 1996 wurde von BRUPBACHER *et al.* [24] ein Fourier-Transform-Mikrowellenspektrum eines gepulsten NCCNO-Molekularstrahles zwischen 4 GHz und 23 GHz aufgenommen. Das erhaltene *a*-Typ-Rotationsspektrum von NCCNO im Schwingungsgrundzustand entsprach

Tabelle 5.7 Experimentelle [24] und berechnete Kernabstände [22] von NCCNO.

	Exp. r_s	MP3 6-31G*	QCISD 6-31G*	QCISD(T) 6-31G*	B3-LYP 6-31G*
$r(\text{N-C})/\text{Å}$	1.160 6	1.162	1.171	1.180	1.169
$r(\text{C-C})/\text{Å}$	1.363 3	1.375	1.379	1.373	1.361
$r(\text{C-N})/\text{Å}$	1.157 4	1.162	1.169	1.179	1.172
$r(\text{N-O})/\text{Å}$	1.193 3	1.197	1.212	1.212	1.198

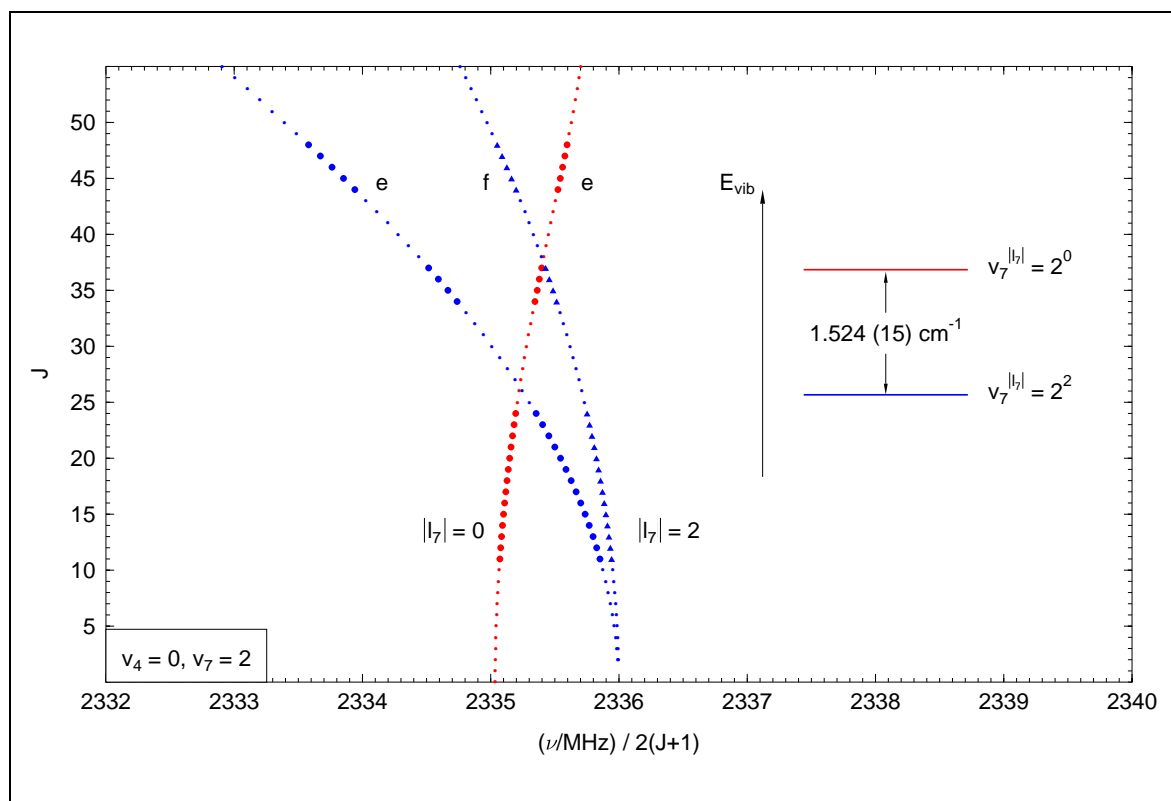


Abbildung 5.3 Fortrat-Diagramm von NCCNO im zweiten angeregten Zustand der CCN-Knickschwingung ν_7 . l_7 ist die Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses. Entnommen aus [1].

dem Spektrum eines regulär linearen Moleküls. Aus den Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten der Isotopomere $^{15}\text{NCCNO}$, N^{13}CCNO , NCC^{15}NO und NCCN^{18}O konnte eine r_s -Struktur bestimmt werden. Unter der Annahme einer linearen Gleichgewichtsgeometrie wurden so die verschiedenen, in der Tabelle 5.7 aufgelisteten, Kernabstände ermittelt. Die Position des zentralen Kohlenstoffatoms wurde aus der Schwerpunktsbedingung abgeleitet. Da die errechneten Kernabstände keinerlei Anomalien aufweisen, wurde dies als Indiz für eine lineare Gleichgewichtsgeometrie gewertet, wobei jedoch quasilineares Verhalten nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden konnte.

LICHAU [1] gelang es im Jahre 1998, sowohl das a -Typ-Rotationsspektrum im Millimeterwellen- und Sub-Millimeterwellenbereich als auch das rotationsaufgelöste Vibrationsspektrum der niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 von NCCNO zu messen und zu analysieren. Das a -Typ-Rotationsspektrum sah zunächst wie das Rotationsspektrum eines regulär linearen Moleküls aus. Erst die genauere Betrachtung des Fortrat-Diagrammes von NCCNO in angeregten Zuständen der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 lieferte den entscheidenden Hinweis auf eine Anomalie. Bei einem Fortrat-Diagramm wird die Rotationsquantenzahl J gegen die durch die Division der experimentellen Übergangsfrequenz ν durch $2(J+1)$ erhaltene effektive Rotationskonstante aufgetragen. Die Übergänge eines Subzustandes bilden dabei eine mehr oder weniger stark gekrümmte vertikale Linie, eine sogenannte Serie. Wie anhand der Abbildung 5.3 deutlich zu erkennen ist, ist die Serie des Subzustandes $(v_7 = 2)^{0e}$ nach rechts zu größeren reduzierten Übergangsfrequenzen gekrümmt, wohingegen die des Subzustandes $(v_7 = 2)^{2e}$ nach links zu kleineren reduzierten Übergangsfrequenzen gekrümmt ist. Daraus leitete LICHAU ab, daß der Termwert der Subzustände $(v_7 = 2)^{2e/f}$ kleiner ist als der des Subzustandes $(v_7 = 2)^{0e}$. Offensichtlich handelt es sich somit um eine deutlich anharmonische CCN-Knickbewegung, die NCCNO zu-

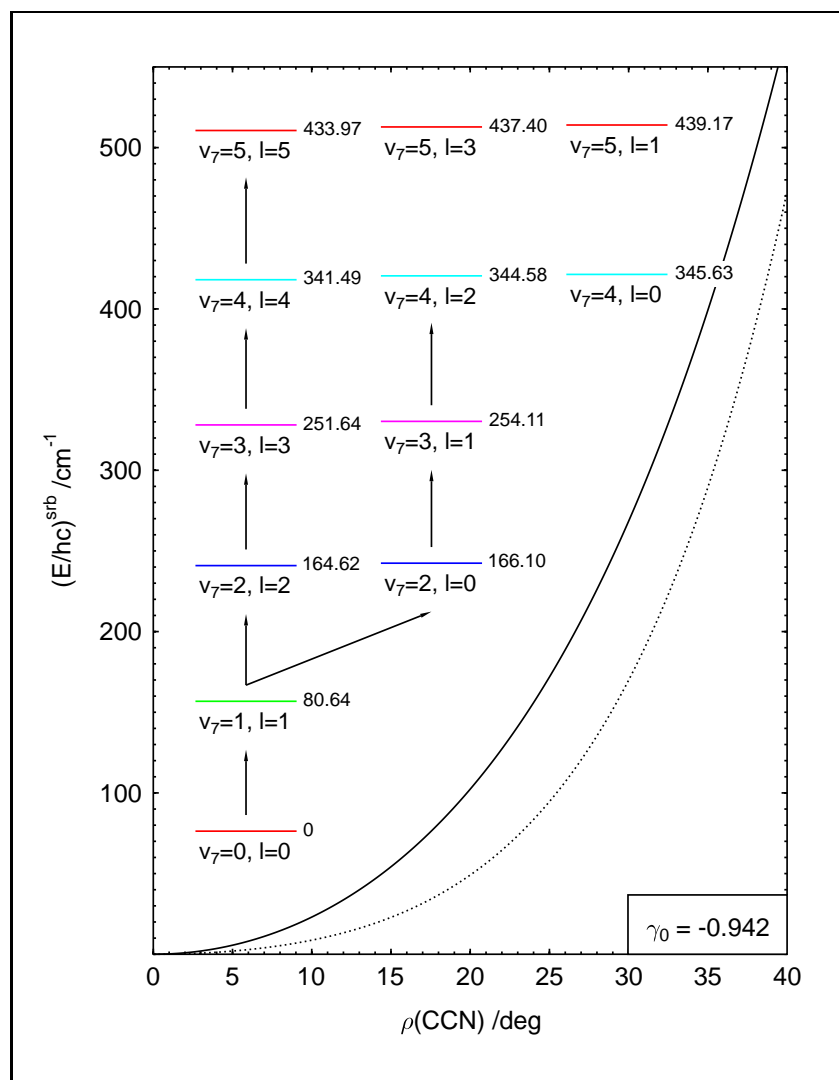


Abbildung 5.4 Angepaßte Potentialfunktion für die CCN-Knickschwingung ν_7 von NCCNO und erhaltene Termwerte nach LICHAU [1]. Die gepunktete Linie entspricht der von PASINSZKI und WESTWOOD berechneten Potentialfunktion [22]. γ_0 ist der aus der Analyse bestimmte Quasilinearitätsparameter (siehe Text). Entnommen aus [1].

mindest zu einem leicht quasilinearen Molekül macht. Die Analyse des FIR-Spektrums von NCCNO bestätigte die Interpretation des Millimeterwellenspektrums. LICHAU konnte auf diese Weise das Termschema der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 bis zum fünffach angeregten Zustand aufbauen. Eine Analyse dieser Knickschwingung nach dem Modell eines halbstarren Knickschwingers ergab eine Potentialfunktion mit einem deutlich quartischen Beitrag. Die ermittelte Potentialfunktion wurde bestimmt zu:

$$V(\rho)/\text{cm}^{-1} = 728.30(80)(\rho/\text{rad})^2 + 915.4(23)(\rho/\text{rad})^4. \quad (5.92)$$

Der quadratische und der quartische Beitrag liegen somit in der gleichen Größenordnung. In der Abbildung 5.4 ist die an die experimentellen Daten angepasste Potentialfunktion abschließend graphisch dargestellt. Aus den experimentellen Termwerten bestimmte LICHAU den Quasilinearitätsparameter zu $\gamma_0 = -0.939$, die Analyse lieferte einen Wert von $\gamma_0 = -0.942$. Der Parameter γ_0 wurde im Jahre 1976 von YAMADA und M. WINNEWISSER [25] zur Quantifizierung der Qua-

silinearität eingeführt. Es gilt:

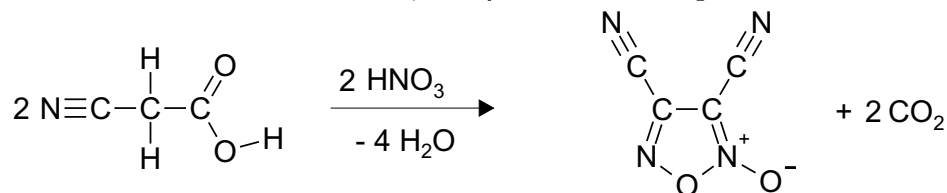
$$\gamma_0 = 1 - 4 \frac{E_1}{E_0}, \quad (5.93)$$

wobei E_1 für die Energie des niedrigsten Zustandes mit $K_a = 1$ bzw. $l = 1$ und E_0 für die Energie des niedrigsten angeregten Zustandes mit $K_a = 0$ bzw. $l = 0$ steht. Dieser Parameter kann Werte von -1 für ein regulär lineares bis $+1$ für ein gewinkeltes Molekül annehmen.

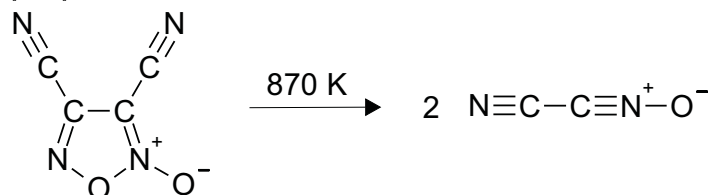
5.4 Präparation des Pyrolysevorläufers

Die Präparation des NCCNO-Moleküls erfolgte sowohl für die FTIR-Messungen in der 3 m-Absorptionszelle als auch für die Molekularstrahlmessungen pyrolytisch. Ausgangspunkt ist das 3,4-Dicyanofuroxan, das in Anlehnung an die Beschreibung von PASINSZKI und WESTWOOD [22, 23] als Pyrolysevorläufer verwendet wurde. Die explizite Beschreibung der Darstellung dieses Pyrolysevorläufers findet man bei [1].

Nach PARKER *et al.* [26] wird Cyanoessigsäure mit rauchender Salpetersäure und katalytischen Mengen an rauchender Schwefelsäure zu 3,4-Dicyanofuroxan umgesetzt:



Nach Reinigung der Reaktionslösung und Abtrennung des Lösungsmittels fällt das Reaktionsprodukt in guter Ausbeute als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von rund 40°C aus. Im nächsten Schritt erfolgt die Pyrolyse des Vorläufers nach:



Auf die genauen experimentellen Bedingungen der Pyrolyse wird in den nächsten Kapiteln eingegangen werden.

5.5 Messung des FTIR-Spektrums von NCCNO im mittleren Infrarot

Wie bereits eingehend im vorigen Kapitel dargelegt wurde, konnte bis dato das Rotations-Schwingungs-Spektrum des NCCNO-Moleküls im mittleren Infrarot, das bereits von GUO *et al.* [23] aufgenommen wurde, nicht analysiert werden, da aufgrund der niedrigliegenden CCN-Knickschwingung und der somit zahlreich auftretenden *hot bands* eine Bestimmung der Bandenzentren der Fundamentalbanden und weiterer Subbanden nicht möglich war. Darüber hinaus waren die spektroskopischen Konstanten angeregter ν_7 -Knickschwingungszustände unbekannt. Sie wurden erst im Jahre 1998 von LICHAU durch Messungen im Bereich der Millimeterwellen und des fernen Infrarot im Molekülspektroskopischen Laboratorium des Physikalisch-Chemischen-Instituts der Justus-Liebig Universität ermittelt [1]. Zur Bestimmung der Banden-

zentren der Fundamentalbanden, möglicherweise auch der von *hot bands*, wurden zunächst FTIR-Messungen von NCCNO-Molekularstrahlen durchgeführt, bevor das NCCNO-Molekül in der 3 m-Absorptionszelle gemessen wurde. Bevor eingehend auf die Analyse der MIR-Spektren von NCCNO eingegangen wird, werden zuvor die experimentellen Bedingungen der Messungen in der Absorptionszelle und der Molekularstrahlapparatur vorgestellt.

5.5.1 Durchführung der Messungen des MIR-Spektrums von NCCNO in der 3 m-Absorptionszelle

In Anlehnung an die Experimente von GUO *et al.* [23] wurden im Gießener Laboratorium Absorptionsmessungen an NCCNO in einer Absorptionszelle mit verbesserter instrumenteller Auflösung durchgeführt, die Spektren mit sehr gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis lieferten. NCCNO wurde, wie bereits erwähnt, durch Pyrolyse von 3,4-Dicyanofuroxan dargestellt. Ein kleiner Kolben, in dem sich der Vorläufer befand, wurde mittels eines Young-Hahnes mit dem Pyrolyserohr aus Quarz verbunden. Die horizontale Pyrolysezone wurde mit einem 7 cm langen Röhrenofen, einem Ersatzheizelement eines HammerlötKolbens der Firma ERSA², auf rund 870 K geheizt. Das Pyrolyserohr wurde mittels Normalschliff-Duranglasrohren mit der Absorptionszelle verbunden, so daß der Abstand zwischen der Pyrolysezone und dem Einlaß der Absorptionszelle rund einen halben Meter betrug. An die Absorptionszelle war eine flüssig-Stickstoff-gekühlte Kühlfalle und ein aus einer Rotations- und Treibmittelpumpe bestehender Pumpstand angeschlossen, der mit einem Teflonventil von der Zelle abgetrennt werden konnte. Das Teflonventil und der Young-Hahn wurden nun ein wenig geöffnet, so daß sich ein langsamer Fluß durch die Zelle einstellte. Der Substanzdruck in der Zelle betrug rund 0.03 mbar. Auf eine Kühlung der Zelle wurde verzichtet.

Zur Aufnahme des Bandensystems der asymmetrischen CN-Streckschwingung ν_1 um $2\,350\text{ cm}^{-1}$ und der NC-Streckschwingung ν_2 um $2\,200\text{ cm}^{-1}$ wurde der Globar als Strahlungsquelle verwendet, wobei der Aperturdurchmesser auf 1.3 mm begrenzt wurde. Zur Teilung des parallelen IR-Strahles wurde ein Si:CaF₂-Strahlenteiler verwendet, als Detektor fungierte ein InSb-Halbleiter-Detektor. Fenstermaterial der Absorptionszelle war CaF₂. Über Nacht wurden unter sehr langsamen Flußbedingungen insgesamt 397 Scans bei Raumtemperatur erhalten, die addiert wurden. Da die zu erwartende Doppler-Verbreiterung bei $2\,200\text{ cm}^{-1}$ rund $3.3 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ betrug, wurde mit einer instrumentellen Auflösung von $3.0 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ gemessen. In der Tabelle 5.8 sind die Meßparameter nochmals zusammengefaßt.

Das für NCCNO in diesem spektralen Bereich erhaltene Interferogramm wurde durch eine Fourier-Transformation in ein Spektrum überführt. Durch anschließende Division mit einem zuvor aufgenommenen Hintergrundspektrum wurde ein Transmissionsspektrum berechnet. Durch anschließendes Postzerofilling wurde die Anzahl der Interferogrammpunkte vervierfacht und erneut ein Transmissionsspektrum, das den Namen ZTJETBGS.1 trägt, berechnet. Diese OPUS³-Datei befindet sich auf einer separaten *Compact Disc* im File NCCNO.a.zip unter dem Verzeichnis FTIR/Zelle/NCCNO/TFILE. Das Transmissionsspektrum ZTJETBGS.1 wurde anhand von CO-Rotations-Schwingungs-Übergängen [27] kalibriert. In der Tabelle 5.9 sind die Kalibrationsdaten aufgeführt. Die Kalibrationsdatei ztjetbgs.cal befindet sich ebenfalls auf der beigegeführten *Compact Disc* im File NCCNO.a.zip unter dem Verzeichnis FTIR/Zelle/NCCNO/CAL. Zudem wurde mit dem Standard-Peakfinder von OPUS eine Linienliste, ZTJETBGS.PLI, mit den Übergangswellen-

²ERSA Löttechnik GmbH, 97877 Wertheim

³OPUS Spektroskopiesoftware, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, 76189 Karlsruhe

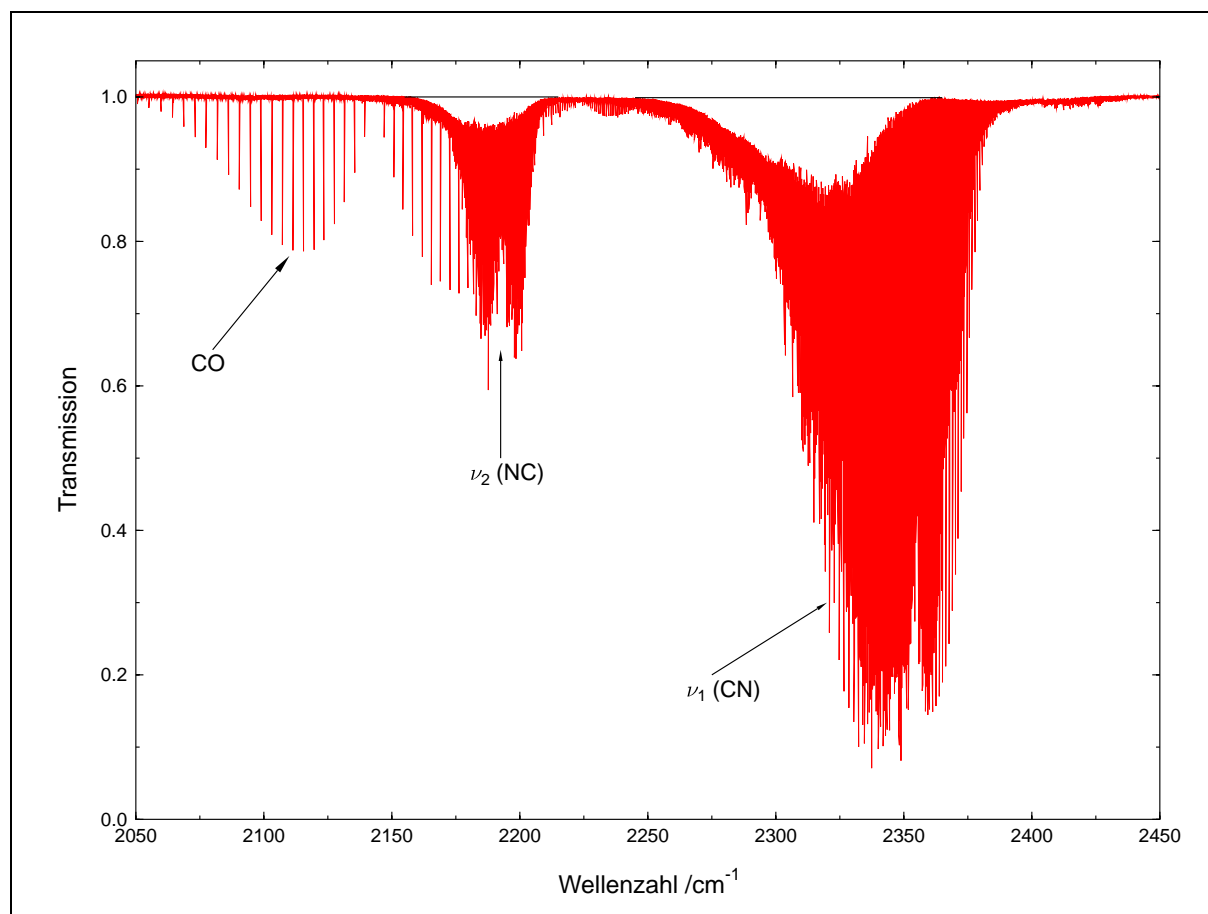


Abbildung 5.5 Das Transmissionsspektrum von NCCNO zwischen 2050 cm^{-1} und 2450 cm^{-1} . Das NCCNO befand sich in der 3 m-Zelle bei einer Temperatur von rund 298 K. Der Substanzdruck betrug 0.03 mbar, die instrumentelle Auflösung wurde mit 0.003 cm^{-1} etwas größer als die bei dieser Temperatur zu erwartende Doppler-Verbreiterung gewählt. Insgesamt wurden 397 Scans aufgenommen. Die in dem Spektrum eingezeichneten schwarzen Linien kennzeichnen den zu erwartenden Verlauf der Basislinie und verdeutlichen, daß aufgrund der enormen Liniendichte sowohl die ν_2 - als auch die ν_1 -Bande nicht vollständig aufgelöst sind.

zahlen aller ermittelten Rotations-Vibrations-Übergänge erstellt. Rund 18 000 Linienpositionen wurden insgesamt erhalten, dies entspräche im Falle von vollständig aufgelösten Bandensystemen einer Liniendichte von rund 130 Linien pro Wellenzahl im Bereich von 2280 cm^{-1} bis 2380 cm^{-1} und rund 100 Linien pro Wellenzahl im Bereich von 2160 cm^{-1} bis 2210 cm^{-1} . Die Unsicherheit der Linienpositionen wurde zu $2 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. In der Abbildung 5.5 ist dieses Transmissionsspektrum dargestellt. Deutlich zu sehen sind die nicht vollständig rotationsaufgelösten Bandensysteme der schwächeren NC-Streckschwingung und der asymmetrischen CN-Streckschwingung. Die Bande um 2130 cm^{-1} stammt von CO, das als Nebenprodukt bei der Pyrolyse entsteht.

Die Messung des Bandensystems der symmetrischen NO-Streckschwingung ν_3 bei rund 1450 cm^{-1} wurde unter sehr ähnlichen Bedingungen gemessen. Mit rund 0.055 mbar wurde der Substanzdruck in der Absorptionszelle ein wenig höher gewählt. Da die zu erwartende Dopplerverbreiterung sich zu rund $2.2 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ errechnete, wurde die experimentelle Auflösung auf $2.0 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ festgelegt. Die CaF_2 -Fenster der Zelle wurden durch KBr-Fenster ersetzt, der Si:CaF₂-Strahlenteiler durch einen Ge:KBr-Strahlenteiler, zudem wurde ein mit flüssigem Heli-

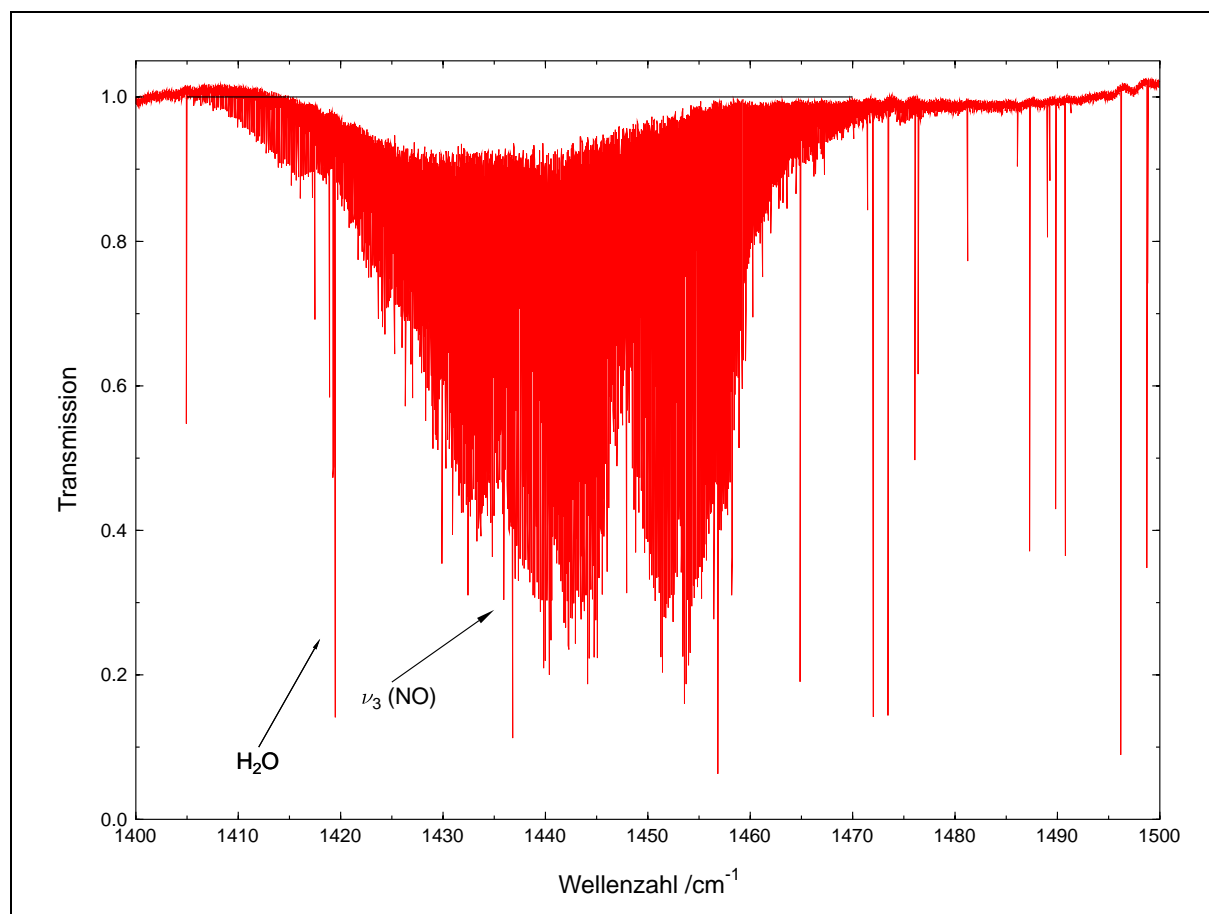


Abbildung 5.6 Das Transmissionsspektrum von NCCNO zwischen 1400 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} . Das NCCNO befand sich in der 3 m-Zelle bei einer Temperatur von rund 298 K. Der Substanzdruck betrug 0.055 mbar , die instrumentelle Auflösung wurde mit 0.002 cm^{-1} etwas größer als die bei dieser Temperatur zu erwartende Doppler-Verbreiterung gewählt. Insgesamt wurden 320 Scans aufgenommen. Die in dem Spektrum eingezeichnete schwarze Linie kennzeichnet den zu erwartenden Verlauf der Basislinie und verdeutlicht, daß aufgrund der hohen Liniendichte das NO-Streckschwingungsbandensystem ν_3 nicht vollständig aufgelöst ist. Die einzelnen starken Absorptionslinien stammen von Wasser-Absorptionen in diesem Bereich.

um gekühlter GeCu-Detektor für die Messungen verwendet. Die genauen Meßbedingungen sind der Tabelle 5.8 zu entnehmen. Die Spektrenaufarbeitung erfolgte auf die bereits geschilderte Weise. Das nach dem Postzerofilling berechnete Spektrum ZTJETBDS.1 wurde mittels OCS-Linienpositionen [27] kalibriert. Die Kalibrationsparameter sind in der Tabelle 5.9 aufgelistet. Insgesamt wurden rund 7150 NCCNO-Linienpositionen, die in der Datei ZTJETBDS.PLI zu finden sind, bestimmt. Das Transmissionsspektrum ZTJETBDS.1, die Kalibrationsdatei ztjetbes.cal und die Peakliste ZTJETBDS.PLI befinden sich ebenfalls auf der beigegeführten *Compact Disc*. Wie die anderen Bandensysteme, so ist auch dieses Bandensystem nicht vollständig rotationsaufgelöst; die sich ergebende Liniendichte von rund 70 Linien pro Wellenzahl im Intervall von 1400 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} ist daher in Wirklichkeit höher. Wegen der geringeren Linienbreite in diesem spektralen Bereich wurde die Genauigkeit einer Linienposition zu $1.0 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ angesetzt.

Aufgrund der starken Überlagerung der verschiedensten Rotations-Vibrations-Übergänge wurde dieses Bandensystem darüber hinaus mit der Peakfinder-Routine der Spektroskopiesoftware

Tabelle 5.8 Meßparameter zur Aufnahme der Infrarot-Spektren von NCCNO.

	1 400 cm ⁻¹ bis 1 500 cm ⁻¹	2 050 cm ⁻¹ bis 2 450 cm ⁻¹
Strahlungsquelle	Globar	Globar
Apertur	1.3 mm	1.3 mm
Meßbereich	988 - 1 974 cm ⁻¹	1 860 - 2 790 cm ⁻¹
Strahlenteiler	Ge:KBr	Si:CaF ₂
Detektor	GeCu-Photoleiter	InSb-Halbleiter
opt. Filter	#3, 1 100 – 1 800 cm ⁻¹	#5, 1 950 – 2 750 cm ⁻¹
elektronische Filter	1 066 – 2 290 cm ⁻¹	1 698 – 3 001 cm ⁻¹
Fenster	KBr	CaF ₂
instrum. Auflösung	0.002 cm ⁻¹	0.003 cm ⁻¹
Anzahl der Scans	320	397
optische Weglänge	3.02 m	3.02 m
Temperatur	298 K	298 K
Substanzdruck	0.030 mbar	0.055 mbar

HILRAPSS99 [28] bearbeitet. Mit diesem Programm gelingt es unter bestimmten Voraussetzungen, einzelne Rotations-Vibrations-Linien in stark überlagerten Bereichen zu identifizieren. Das Programm benötigt als Startinformation den Typ der Linienprofilfunktion, die minimale Transmission der schwächsten Rotations-Vibrations-Linien, und die Halbwertsbreite einer vollständig aufgelösten Rotations-Vibrations-Linie. Mit diesen Informationen wird ein berechnetes Spektrum so an das experimentelle Spektrum angepaßt, daß die Abweichungen minimal werden (vgl. auch Kapitel 6). Insgesamt wurden mit diesem Programm rund 14 000 Linienpositionen ermittelt, die im Verzeichnis HILRAPSS in der Datei ZTJETBDH.ASC zu finden sind. In der Abbildung 5.6 ist das Transmissionsspektrum von NCCNO von 1 400 cm⁻¹ bis 1 500 cm⁻¹ dargestellt. Bei den starken Linien handelt es sich um Absorptionen von Wasser aus atmosphärischem Restgas in den Spektrometer-Kammern.

Eine Auflistung sämtlicher Dateinamen der Hintergrundspektren, der einzelnen Meßblöcke, der Kalibrationsdateien, der Peaklisten und der Transmissionfiles finden sich im Anhang D. Diese Files befinden sich auf der beigelegten *Compact Disc*.

Tabelle 5.9 Parameter zur Kalibration der Transmissionsfiles ZTJETBDS.1 und ZTJETBGS.1.

	ZTJETBDS.1	ZTJETBGS.1.
Kalibrationsdatei	: ztjetbes.cal	ztjetbgs.cal
Kalibration	: OCS (extern), 37 OCS-Linien, von 1 686 – 1 727 cm ⁻¹	CO (intern), 7 CO-Linien, von 2 086 – 2 170 cm ⁻¹
Kalibrationsfaktor	: 1.000 001 160 0 (10)	1.000 001 240 0 (10)
Standardabweichung der Anpassung /cm ⁻¹	: 1.43×10^{-5}	4.31×10^{-6} cm ⁻¹

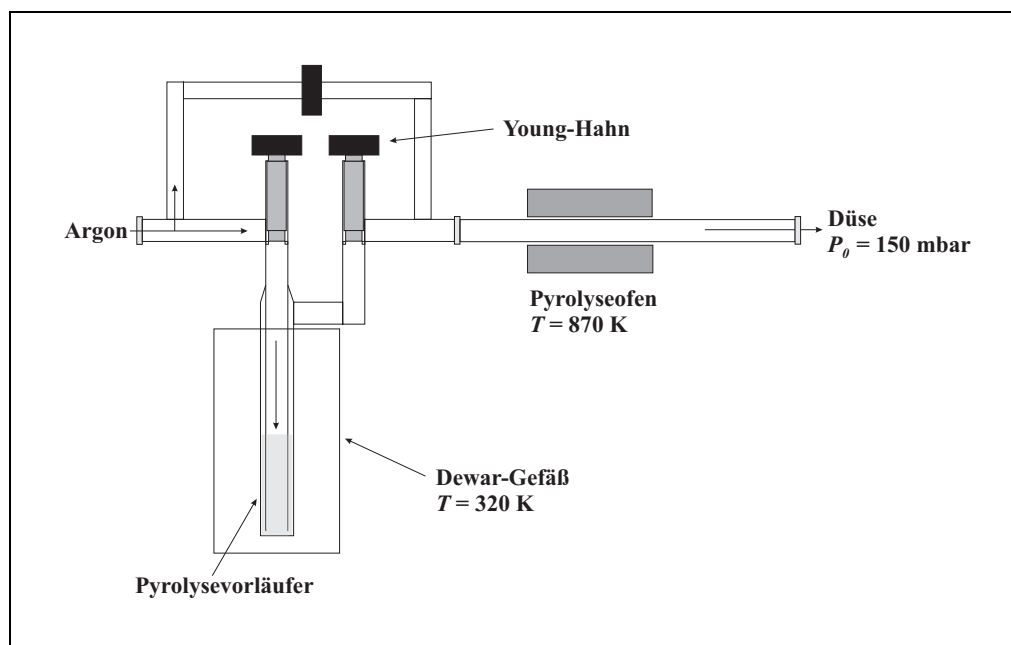


Abbildung 5.7 Schematische Darstellung der NCCNO-Pyrolyseapparatur.

5.5.2 Durchführung der Messungen des MIR-Spektrums eines NCCNO-Molekülstrahles

Aufgrund des bereits angesprochenen Zuordnungs-Problems der Fundamentalbanden der Streck-schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 zwischen 1400 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} sowie deren *hot bands* wurden Molekularstrahllexperimente mit NCCNO durchgeführt. Eine schematische Darstellung der Pyrolysevorrichtung ist in der Abbildung 5.7 dargestellt. Der NCCNO-Vorläufer 3,4-Dicyanofuroxan wurde in einer sehr schmalen Kühlfalle bei rund 320 K zum Schmelzen gebracht. Im Inneren der Kühlfalle befand sich ein sehr schmales Glasrohr, das fast bis zum Boden der Kühlfalle reichte. Durch dieses Glasrohr wurde Argon mit einem Druck von rund 150 mbar durchgeströmt, der mittels des ersten Young-Hahnes der Kühlfalle und eines weiteren Reduzierventils eingeregelt wurde. Das Argon durchströmte den flüssigen Vorläufer und auf diese Weise wurden größere Mengen desselbigen mitgerissen. Dieses Gasgemisch wurde dann extern in einem Quarzrohr bei rund 870 K pyrolysiert. Dazu wurde derselbe 7 cm lange Röhrenofen wie bei den Messungen in der Absorptionszelle verwendet. Das Pyrolyserohr wurde mit einem rund 3 m langen Teflonschlauch an die Einlaßvorrichtung der Düse angeschlossen. Zur Expansion dieses Gasgemisches wurde eine Edelstahllochdüse mit 0.3 mm Durchmesser verwendet.

Unter Berücksichtigung der sehr divergenten Expansion wurde die instrumentelle Auflösung auf 0.008 cm^{-1} begrenzt. Mit dieser Auflösung wurde sowohl das Bandensystem der symmetrischen NO-Streckschwingung ν_3 als auch die Bandensysteme der NC- und CN-Streckschwingung ν_2 bzw. ν_1 gemessen. Im Bereich um 1450 cm^{-1} wurden insgesamt 60 Scans aufgenommen, im Bereich der anderen Streckschwingungen wurden 160 Scans addiert. Die instrumentellen Meßparameter entsprechen den in der Tabelle 5.8 angegebenen Werten. Die Transmissionsfiles tragen die Bezeichnung ZTJETADF.1 ($2100 - 2500\text{ cm}^{-1}$) bzw. ZTJETBBS.1 ($1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$) und befinden sich auf der beigelegten *Compact Disc* unter NCCNO.a.zip im Verzeichnis FTIR/JET/NCCNO/TFILE. Die dazugehörigen Linienlisten weisen die Endung PLI auf und befinden sich im Verzeichnis FTIR/JET/NCCNO/PLI, die Kalibrationsfiles ztjetadf.cal und ztjetbes.cal befinden sich im Verzeichnis CAL. In der Tabelle 5.10 sind die Kalibrationsdaten aufgeführt. Die

Tabelle 5.10 Parameter zur Kalibration der Transmissionsfiles ZTJETBBS.1 und ZTJETADF.1.

	ZTJETBBS.1	ZTJETADF.1.
Kalibrationsdatei	: ztjetbes.cal	ztjetadf.cal
Kalibration	: OCS (extern), 37 OCS-Linien, von 1 686 – 1 727 cm ⁻¹	CO ₂ über CO (extern), 8 CO ₂ -Linien, von 2 351 – 2 371 cm ⁻¹
Kalibrationsfaktor	: 1.000 001 160 0 (10)	1.000 001 240 0 (10)
Standardabweichung der Anpassung /cm ⁻¹	: 1.43×10^{-5}	9.38×10^{-7} cm ⁻¹

Kalibration wurde anhand von OCS- und CO-Kalibrationslinien durchgeführt [27]. Der Hintergrunddruck in der Expansionskammer betrug rund 4.5×10^{-4} Torr, der Partialdruck des Vorläufers war nicht exakt bekannt, er betrug schätzungsweise 5 mbar.

Die Rotationstemperatur der NCCNO-Moleküle wurde unter Berücksichtigung von Gleichung (4.39) zu (7.3 ± 1.5) K bestimmt. Diese Rotationstemperatur entspricht ungefähr der unter vergleichbaren Bedingungen erzielten Rotationstemperatur des N₂O-Moleküls (vgl. Kapitel 3.2.2.3). Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß bei einer höheren Pyrolysetemperatur von rund 920 K und einer wesentlich kürzeren Teflonverbindung zur Expansionsdüse von rund 1.5 m, das Absorptionssignal von NCCNO zwar ein wenig zunahm, jedoch kam es sehr schnell zur Verstopfung der Düse durch Dimerisierung von NCCNO und durch die Ablagerung von nicht pyrolysiertem Vorläufer. Nach rund 6 Scans mußte die Expansionskammer geöffnet und die Düse mit Aceton gereinigt werden. Bei niedrigerer Pyrolysetemperatur und längeren Zuleitungen konnten problemlos 20 bis 30 Scans mit einer Auflösung von 0.008 cm⁻¹ ohne Unterbrechung aufgenommen werden. Zur weiteren Minimierung des Ablagerungsproblems wurden darüberhinaus Messungen mit der heizbaren Kapillardüse durchgeführt. Die Kapillartemperatur wurde auf 300 K, 348 K, 373 K und 413 K eingestellt, jedoch konnten keinerlei NCCNO-Absorptionen in den Spektren entdeckt werden. Die Verbreiterung der Rotations- und Vibrationsverteilung kann nicht der Grund dafür sein, da ein Vergleich von Testmessungen an CO₂ bei 300 K, unter gleichen Bedingungen zwischen Loch- und Kapillardüse durchgeführt, vergleichbare Absorptionen bei nahezu übereinstimmenden Rotationstemperaturen von rund 23 K aufzeigte. Diese Spektren sind in der Abbildung 5.8 dargestellt.

Entscheidend sind vielmehr die Flußbedingungen durch die Kapillare. Während bei den CO₂-Messungen bei gleichem Vordruck P_0 auch vergleichbare Hintergrunddrücke P_1 in der Expansionskammer herrschten, unterschieden sich im Falle der NCCNO-Messungen die Drucke in der Expansionskammer um einen Faktor zwei bis drei. Der NCCNO-Durchsatz durch die Kapillare war somit wesentlich kleiner. Zum anderen kann vermutet werden, daß sich das NCCNO in der Kapillare zu einem gewissen Teil zersetzt. Des weiteren wurde auch die direkte Pyrolyse des NCCNO-Vorläufers in der Kapillardüse bei rund 840 K probiert. Diese Experimente führten erwartungsgemäß zu keinem Ergebnis, da vermutlich das NCCNO in großem Maße in der Kapillare zersetzt wird, darüberhinaus eine starke Zunahme der Population angeregter Rotations- und Vibrationszustände mit Erhöhung der Düsentemperatur einhergeht, somit eine Verteilung der Absorption auf eine Vielzahl von Übergängen stattfindet (vgl. Kapitel 3.2.2.4). Zudem ist der Substanzfluß verglichen zu einer Expansion durch die Lochdüse wesentlich geringer.

Eine Auflistung sämtlicher Dateinamen der Hintergrundspektren, der einzelnen Meßblöcke, der

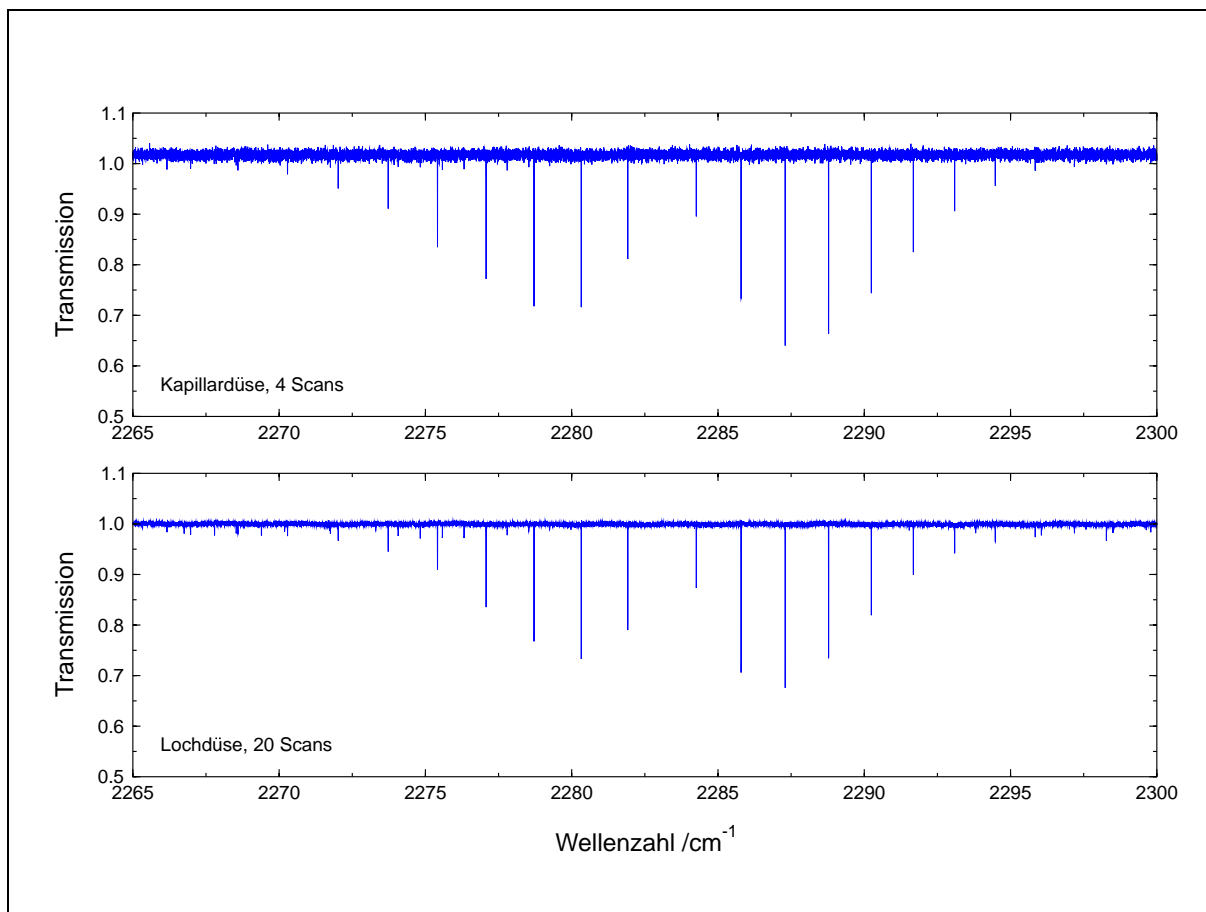


Abbildung 5.8 Ausschnitt aus dem FTIR-Spektrum eines CO₂-Molekularstrahls. Dargestellt ist der Übergang (ν_3) – (GS) von ¹³CO₂, da die CO₂-Bande (ν_3) – (GS) durch Übergänge von warmen, im Spektrometer befindlichen CO₂ überlagert ist. Sowohl die Expansion durch die Kapillardüse (oben) als auch durch die Lochdüse (unten) ergab eine Rotationstemperatur von rund 23 K. Die instrumentelle Auflösung betrug $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Kalibrationsdateien, der Peaklisten und der Transmissionfiles finden sich im Anhang D. Diese Files befinden sich ebenfalls auf der beigelegten *Compact Disc*.

5.6 Zuordnung der Rotations-Vibrations-Übergänge

Im Jahre 1996 gelang es GUO *et al.* [23], die in einem spektralen Bereich von 400 cm^{-1} bis 720 cm^{-1} befindlichen Fundamentalbanden der CC-Streckschwingung ν_4 , der CNO-Knickschwingung ν_5 und NCC-Knickschwingung ν_6 zu analysieren. Zwei Jahre später konnte LICHAU [1] das FIR-Spektrum von NCCNO um 80 cm^{-1} aufnehmen und ein Energietermschema bis zur fünffach angeregten CCN-Knickschwingung ν_7 aufbauen. Im Spektralbereich von 1000 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} besitzt das NCCNO-Molekül drei weitere Streckschwingungs-Bandensysteme, die von GUO *et al.* [23] gemessen wurden, aufgrund der enorm hohen Liniendichte jedoch nicht analysiert werden konnten (vgl. Abbildung 5.9).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Bandensysteme untersucht. Es handelt sich um das intensitätsstärkste Bandensystem der CN-Streckschwingung ν_1 bei 2353 cm^{-1} , um das Bandensystem der NC-Streckschwingung ν_2 um 2192 cm^{-1} , das, wie aus niedrigaufgelösten Messungen hervorgeht, eine rund zehnmal kleinere Absorbanz aufweist und das Bandensystem der NO-

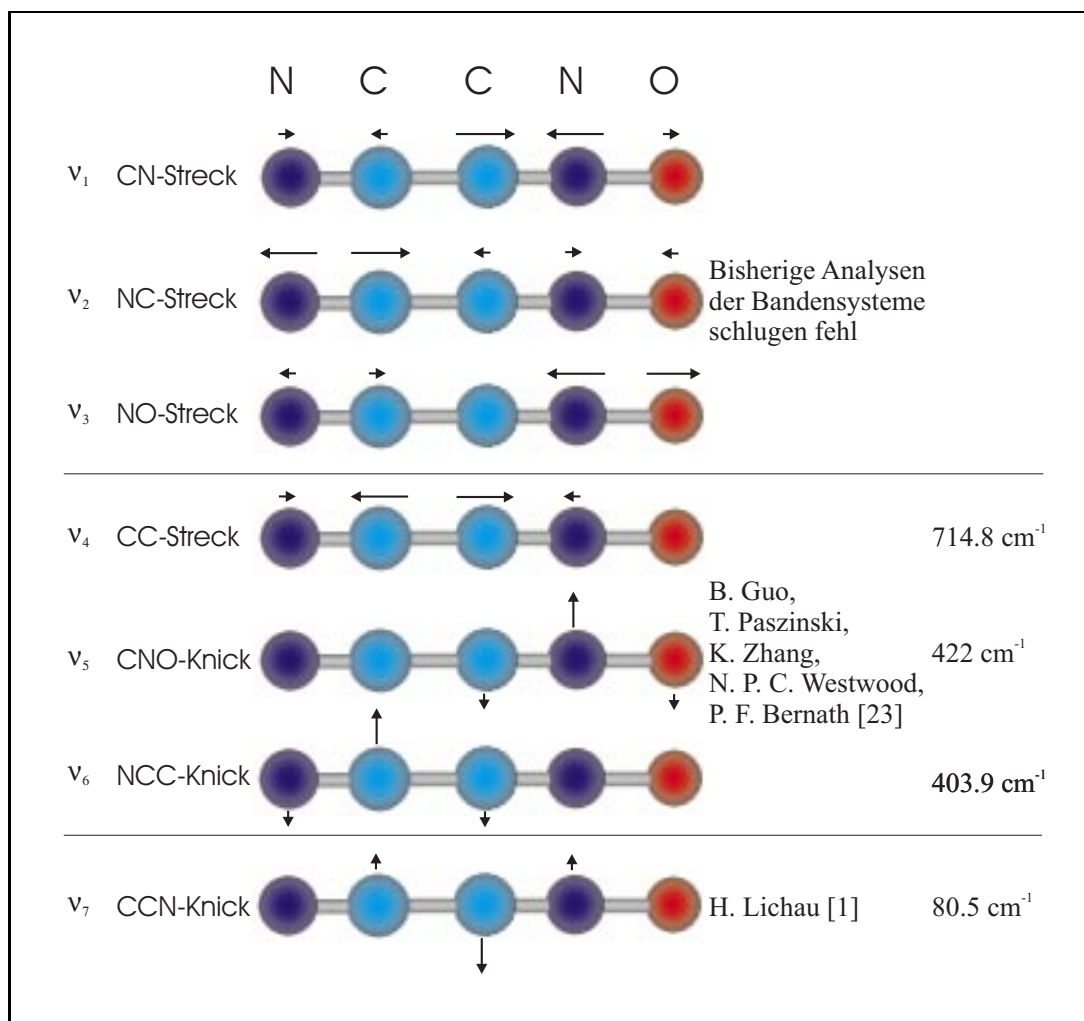


Abbildung 5.9 Die bis zu dieser Arbeit analysierten Normalschwingungen des NCCNO-Moleküls.

Streckschwingung ν_3 bei 1447.5 cm⁻¹, das halb so intensiv ist wie das ν_1 -Bandensystem. Die Bandensysteme dieser Streckschwingungen werden durch die Fundamentalübergänge und durch *hot bands* aus angeregten Zuständen der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 bestimmt. Im Falle der Fundamentalbanden handelt es sich um

- Parallelübergänge: $\Sigma^+ - \Sigma^+$ mit $l = 0$, $\Delta l = 0$ und $\Delta J = \pm 1$. Es findet keine Änderung der Parität statt, daher gibt es nur R- und P-Zweige.

Für die *hot bands* gilt:

- $l \neq 0$ mit $\Delta l = 0$. $\Pi - \Pi$ -, $\Delta - \Delta$ - usw. Übergänge ohne Paritätsänderung, daher treten wiederum nur P- und R-Zweige auf.

Q-Zeige sind in diesen Spektren nur bei einer Änderung der l -Quantenzahl zu erwarten, also etwa bei Obertönen, die allerdings merklich intensitätsschwächer sein sollten. Mit den erhaltenen NCCNO-Molekularstrahlspektren konnten erstmals die Fundamentalbanden identifiziert und die Bandenzentren sowie die J -Zuordnung bestimmt werden. Mit diesen Informationen wurden die aus den Messungen in der 3 m-Absorptionszelle erhaltenen Daten analysiert und höhere Rotationszustände zugeordnet. Aufgrund der offensichtlich sehr niedrigen Rotations- und Vibrationstemperaturen konnten jedoch keinerlei Informationen über *hot bands* in den Molekularstrahlungsmessungen gewonnen werden. Versuche, durch die Verwendung einer Schlitzdüse oder eines anderen Trägergases (Helium bzw. Stickstoff) einen wärmeren Molekularstrahl zu erzeugen

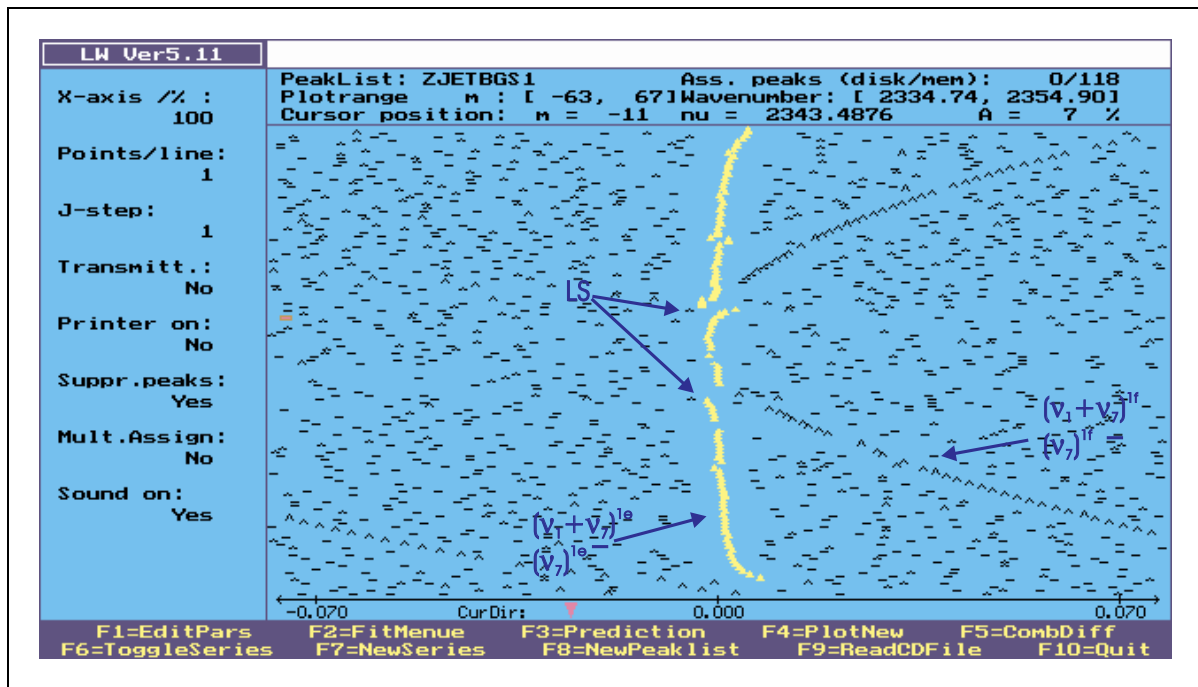


Abbildung 5.10 Loomis-Wood-Diagramm des bei Raumtemperatur gemessenen ν_1 -Bandensystems von NCCNO. Markiert ist eine Subbande der ersten hot band $(\nu_1 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$. Das Symbol LS markiert die lokalen Störungen der Bande.

und somit Übergänge aus angeregten Zuständen der ν_7 -Knickschwingung zu erhalten, schlugen fehl. Offensichtlich wurde bei diesen Versuchen die Population so stark auf angeregte Rotations-Vibrations-Zustände verteilt, daß keinerlei NCCNO-Absorptionen mehr zu erkennen waren.

Weitere Zuordnungen erfolgten mit dem Programm LW51 [29], das nach dem Verfahren von LOOMIS und WOOD [30] arbeitet. Bei diesem Verfahren werden dem Spektrum Abschnitte der Länge $2B''_{ps}$ entnommen und diese untereinander gesetzt. Bei geeigneter Wahl der Reihenentwicklungskonstanten kann man die P(J)- und R(J)-Linien einer Subbande als vertikale Serien erkennen. Die Übergangswellenzahl $\tilde{\nu}$ einer Subbande ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} = & \tilde{\nu}_c + (2B''_{ps} + \Delta B_{ps})m + (\Delta B_{ps} - \Delta D_{ps})m^2 - [2(D''_{ps} + \Delta D_{ps}) - 2H_{aver}]m^3 \\ & - (\Delta D_{ps} - 3\Delta H_{ps})m^4 + 6H_{aver}m^5 + \Delta H_{ps}m^6. \end{aligned} \quad (5.94)$$

Es gilt hierbei $\Delta B_{ps} = B'_{ps} - B''_{ps}$, $\Delta D_{ps} = D'_{ps} - D''_{ps}$, $\Delta H_{ps} = H'_{ps} - H''_{ps}$ und $H_{aver} = 1/2 (H'_{ps} + H''_{ps})$. $\tilde{\nu}_c$ stellt das Zentrum der Subbande dar, die Größen mit '' beziehen sich auf das untere und die mit ' auf das obere Energieniveau. m steht für die Rotationsquantenzahl, es gilt

Tabelle 5.11 Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Niveaus der Knickschwingung ν_7 von NC-CNO nach LICHAU [1].

Subzustand	G_c/cm^{-1}	B_{ps}/cm^{-1}	$D_{ps}/10^{-9}\text{cm}^{-1}$	$H_{ps}/10^{-12}\text{cm}^{-1}$
(GS)	0	0.077 086 606 3 (21)	4.781 5 (69)	0.006 642 (47)
$(\nu_7)^{1e}$	80.524 105 2 (88)	0.077 445 450 8 (15)	5.457 24 (51)	0.007 980 (36)
$(\nu_7)^{1f}$	80.524 261 (10)	0.077 590 078 3 (14)	6.175 (46)	0.01 238 3 (32)
$(2\nu_7)^{0e}$	166.118 19 (18)	0.077 887 672 (32)	-5.321 (11)	-0.362 25 (75)
$(2\nu_7)^{2e}$	164.605 61 (34)	0.077 920 998 (57)	18.26 (19)	0.382 8 (13)
$(2\nu_7)^{2f}$	164.604 250 9 (99)	0.077 920 516 7 (18)	6.640 45 (61)	0.012 509 (44)

$m = -J''$ im P-Zweig und $m = J'' + 1$ im R-Zweig. Das Programm LW51 übernimmt die Aufteilung und das Untereinandersetzen des Spektrums. Dieses wird in Form einer Linienliste, die die Linienpositionen und die relativen Intensitäten der einzelnen Übergänge enthält, eingelesen. Durch die Wahl geeigneter Startkonstanten können zueinandergehörende Rotations-Vibrations-Übergänge als vertikale Serie erkannt werden. Die einzelnen Linien werden mit einem Cursor markiert und mit einer least-square-Anpassung die Konstanten aus Gleichung (5.94) an die markierten Linienpositionen angepaßt. Oftmals erkennt man dann weitere zur Subbande gehörende Übergänge, so daß nach weiteren Iterationen die gesamten Rotations-Vibrations-Übergänge einer Subbande zugeordnet werden können. In der Abbildung 5.10 ist das LW-Diagramm des ν_1 -Bandensystems von NCCNO dargestellt. In der markierten Subbande sind deutlich einige *lokale* Störungen zu sehen.

Die korrekte J -Zuordnung einer Subbande wurde durch Vergleich der mit LW51 angepaßten Reihenentwicklungskonstanten der unteren Ausgangs-Zustände mit den aus den LICHAUschen Daten [1] bestimmten Reihenentwicklungskonstanten der verschiedenen angeregten Zustände der Knickschwingung ν_7 sichergestellt. Die bis zur zweifach angeregten Knickschwingung ν_7 bestimmten Reihenentwicklungskonstanten sind in der Tabelle 5.11 aufgeführt.

An dieser Stelle soll kurz auf die Notation der Schwingungszustände des NCCNO-Moleküls eingegangen werden. Diese werden durch die sieben Schwingungsquantenzahlen ($v_1 v_2 v_3 v_4 v_5 v_6 v_7$) gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im folgenden die Schwingungszustände durch die Bezeichnungen der angeregten Schwingungsmoden beschrieben. Der Kombinationszustand aus angeregter ν_7 - und ν_1 -Schwingung trägt demnach die Bezeichnung $(\nu_1 + \nu_7)$. Ein Übergang vom Grundzustand (GS, engl., Ground State) in diesen Kombinationszustand wird somit durch $(\nu_1 + \nu_7) - (GS)$ beschrieben. Die Schwingungs-Subzustände werden zusätzlich mit der Quantenzahl l_7 des schwingungsinduzierten Drehimpulses und der Symmetrie des Rotations-Schwingungsniveaus des Schwingungs-Subzustandes (e oder f) in der Form $(\nu_1 + \nu_7)^{l_7 \text{ e,f}}$ beschrieben.

5.7 Analyse des Bandensystems der NO-Streckschwingung ν_3

In der Abbildung 5.11 sind sowohl Ausschnitte des Transmissionsspektrums des NCCNO-Molekularstrahls als auch des bei Raumtemperatur aufgenommenen NCCNO-Spektrums dargestellt. Wie man erkennt, gelang es durch den drastischen Abkühlungseffekt der Überschallexpansion das ν_3 -Bandensystem des semi-stabilen NCCNO-Moleküls vollständig aufgelöst zu messen (vgl. auch mit Abbildung 5.6). Das Molekularstrahl-Spektrum des kalten NCCNO, das eine Rotationstemperatur von (7.3 ± 1.5) K aufweist, beinhaltet Rotations-Schwingungs-Übergänge der NO-Streckschwingung ν_3 bis rund $J'' = 15$. Die in der Abbildung erkennbaren starken Wasser-Absorptionen sind auf zwischenzeitliche Probleme mit dem Interferometer-Vakuum zurückzuführen. In den Abbildungen 5.12 bis 5.14 sind vergrößerte Ausschnitte des P- und R-Zweiges der ν_3 -Fundamentalbande zwischen 1445.2 und 1449.8 cm^{-1} dargestellt, die die durch die Kühlung bedingte drastische Vereinfachung des Spektrums dokumentieren. Das Bandenzentrum der ν_3 -Fundamentalbande konnte aus den Molekularstrahlmessungen zu $1447.463\,24(15) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Wie man anhand den Abbildungen erkennt, zeigt das bei Raumtemperatur aufgenommene NCCNO-Spektrum im Bereich des Bandenzentrums keine interpretierbare Struktur. Im R-Zweig zeigt dieses Spektrum eine Struktur, die bis zu $J'' = 6$ zugeordnet werden kann, wohingegen im P-Zweig aufgrund von Überlagerungen mit anderen Banden ebenfalls

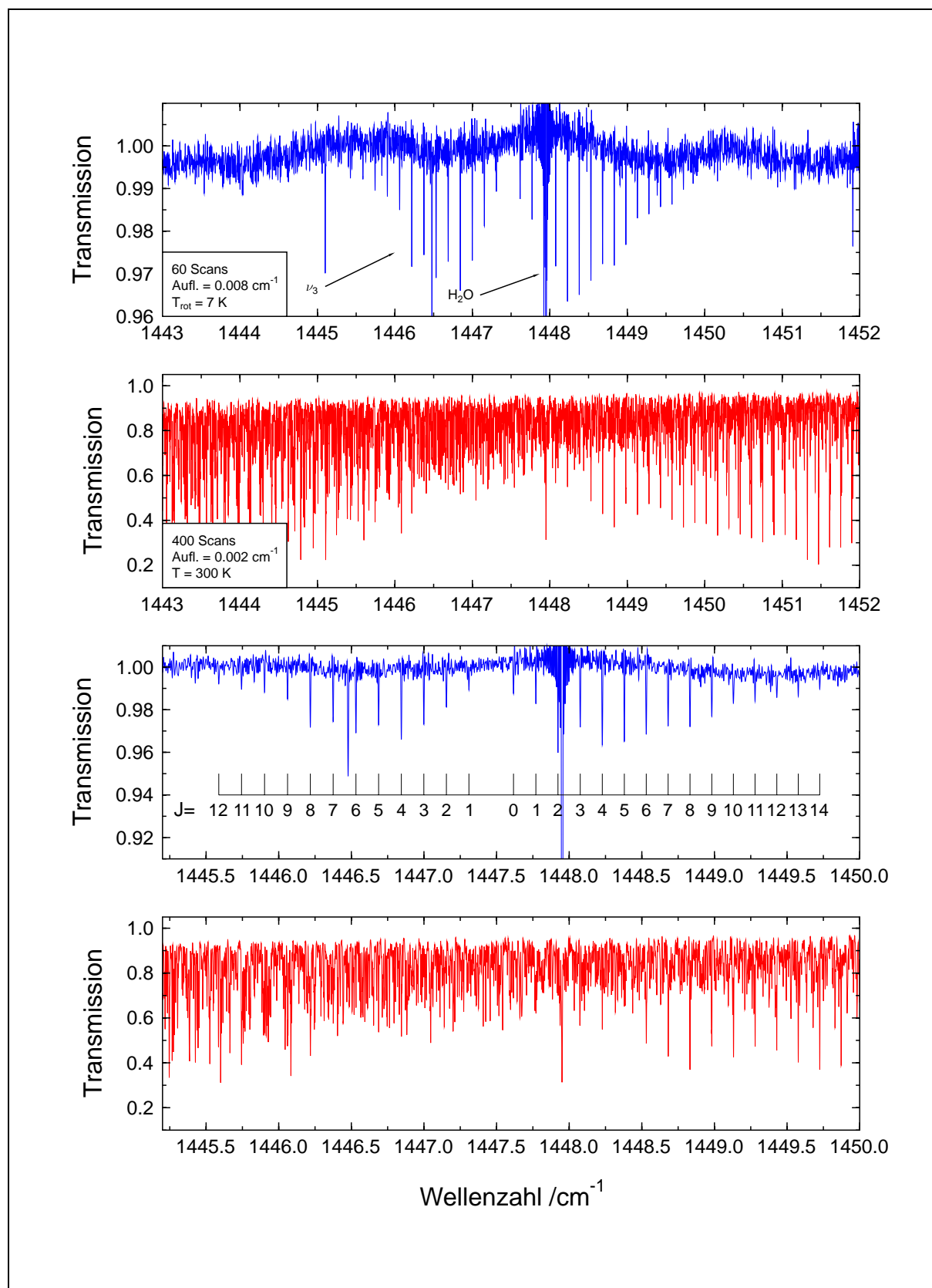


Abbildung 5.11 Zwei Ausschnitte aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 . Jeweils blau gezeichnet ist das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls, wohingegen jeweils der gleiche Ausschnitt des bei Raumtemperatur erhaltenen NCCNO-Spektrums rot gekennzeichnet ist. Die aus dem Molekularstrahlspektrum gewonnene J -Zuordnung ist ebenfalls eingezeichnet.

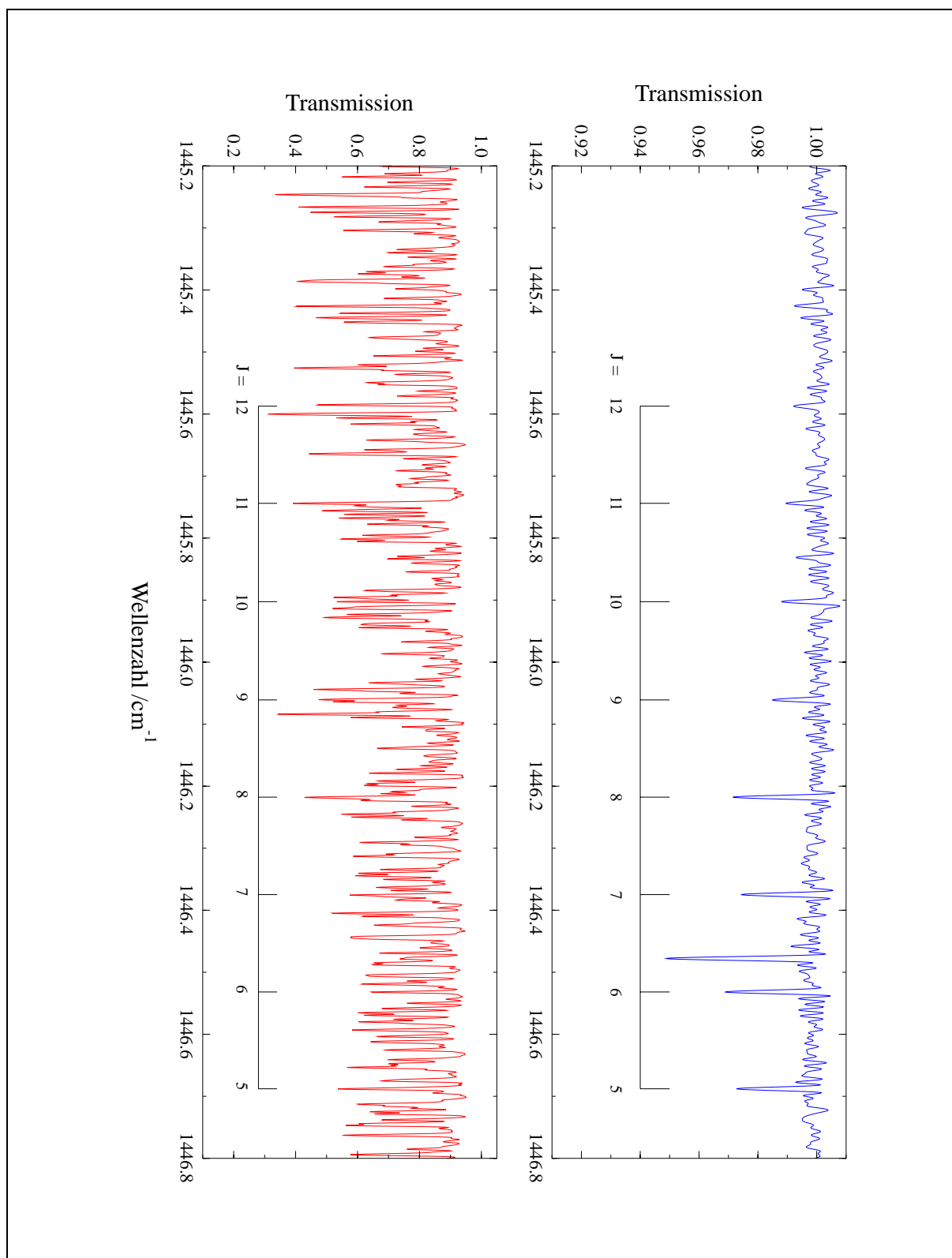


Abbildung 5.12 Vergrößerter Ausschnitt aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 . Blau gezeichnet ist wiederum das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Aufgrund der Divergenz des Molekularstrahls wurde mit einer instrumentellen Auflösung von 0.0080 cm^{-1} gemessen. Das bei Raumtemperatur erhaltenen NCCNO-Spektrum ist rot gekennzeichnet und wurde mit einer instrumentellen Auflösung von 0.0020 cm^{-1} gemessen, wobei die Doppler-Verbreiterung in diesem Bereich rund 0.0022 cm^{-1} beträgt. Zu sehen sind einige der zugeordneten Rotations-Schwingungs-Übergänge der ν_3 -Fundamentalbande [P(12)–P(5) von $(\nu_3) - (GS)$].

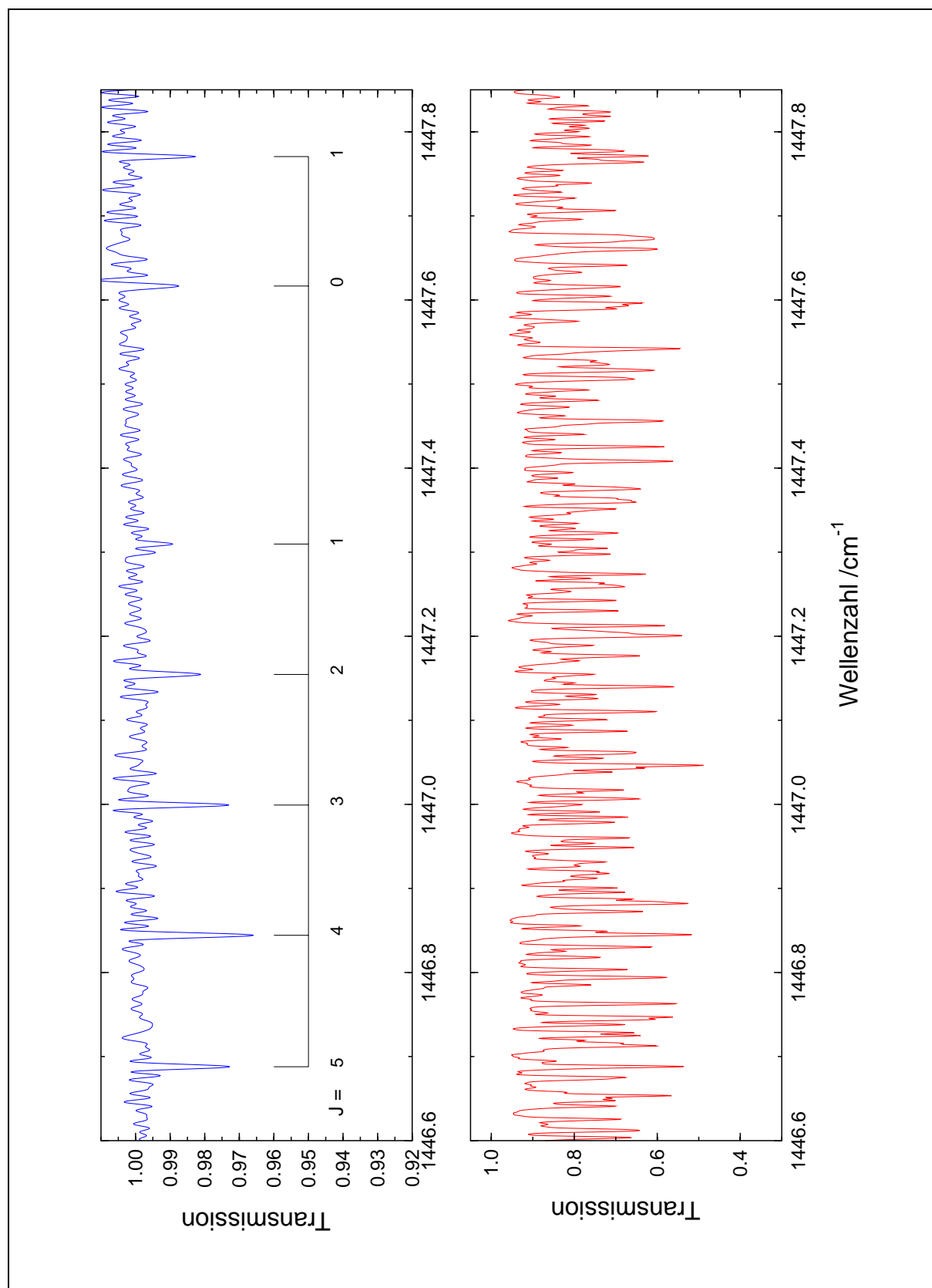


Abbildung 5.13 Vergrößerter Ausschnitt aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 . Blau gezeichnet ist wiederum das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Zu sehen sind einige der zugeordneten Rotations-Schwingungs-Übergänge der ν_3 -Fundamentalbande [P(5)–R(1) von $(\nu_3) - (GS)$]. Das bei Raumtemperatur erhaltenen NCCNO-Spektrum ist rot gekennzeichnet.

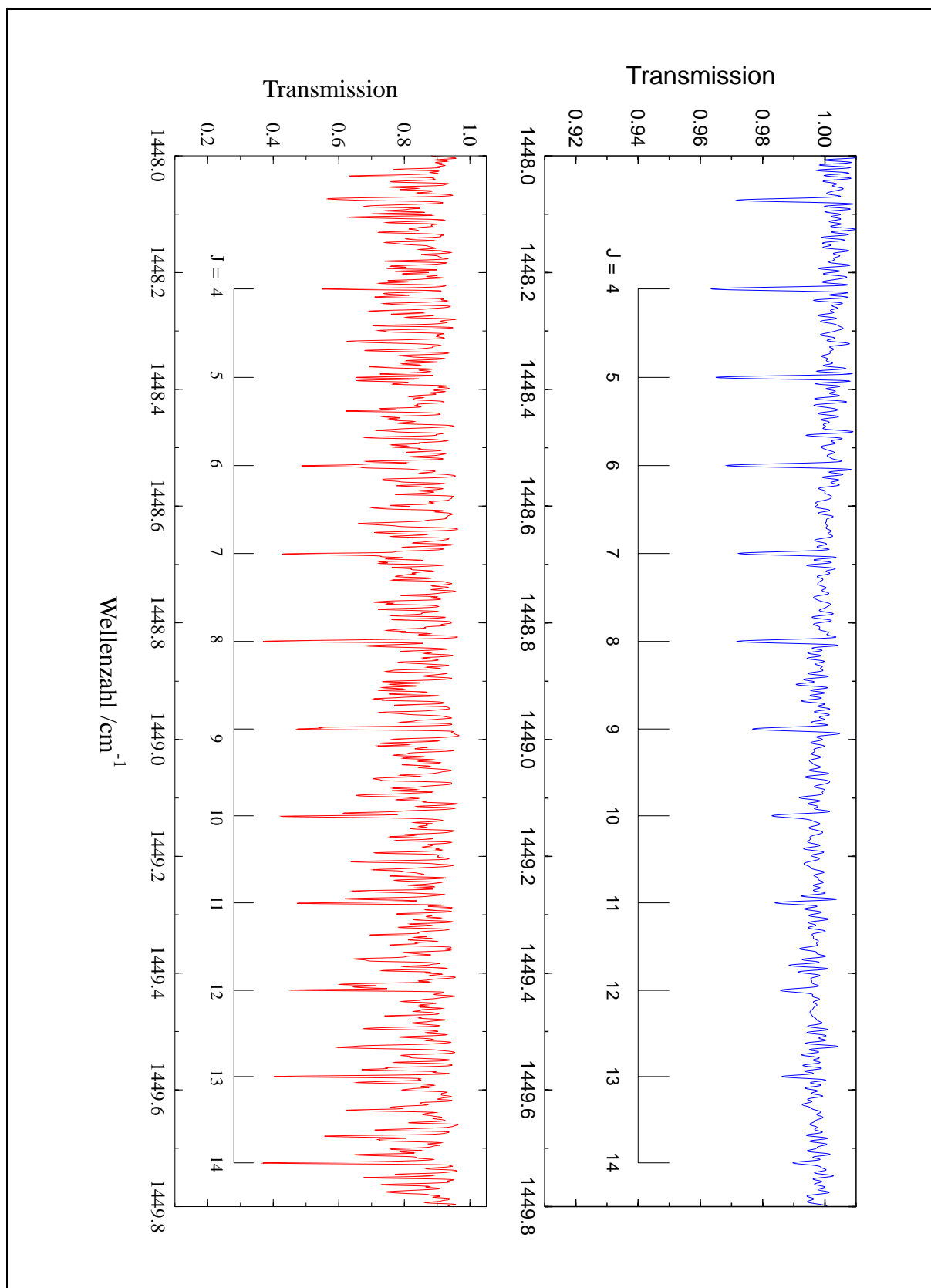


Abbildung 5.14 Vergrößerter Ausschnitt aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 . Blau gezeichnet das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Zu sehen sind einige der zugeordneten Rotations-Schwingungs-Übergänge der ν_3 -Fundamentalbande [R(4)–R(14) von $(\nu_3) - (GS)$]. Das bei Raumtemperatur erhaltenen NCCNO-Spektrum ist wiederum rot gekennzeichnet.

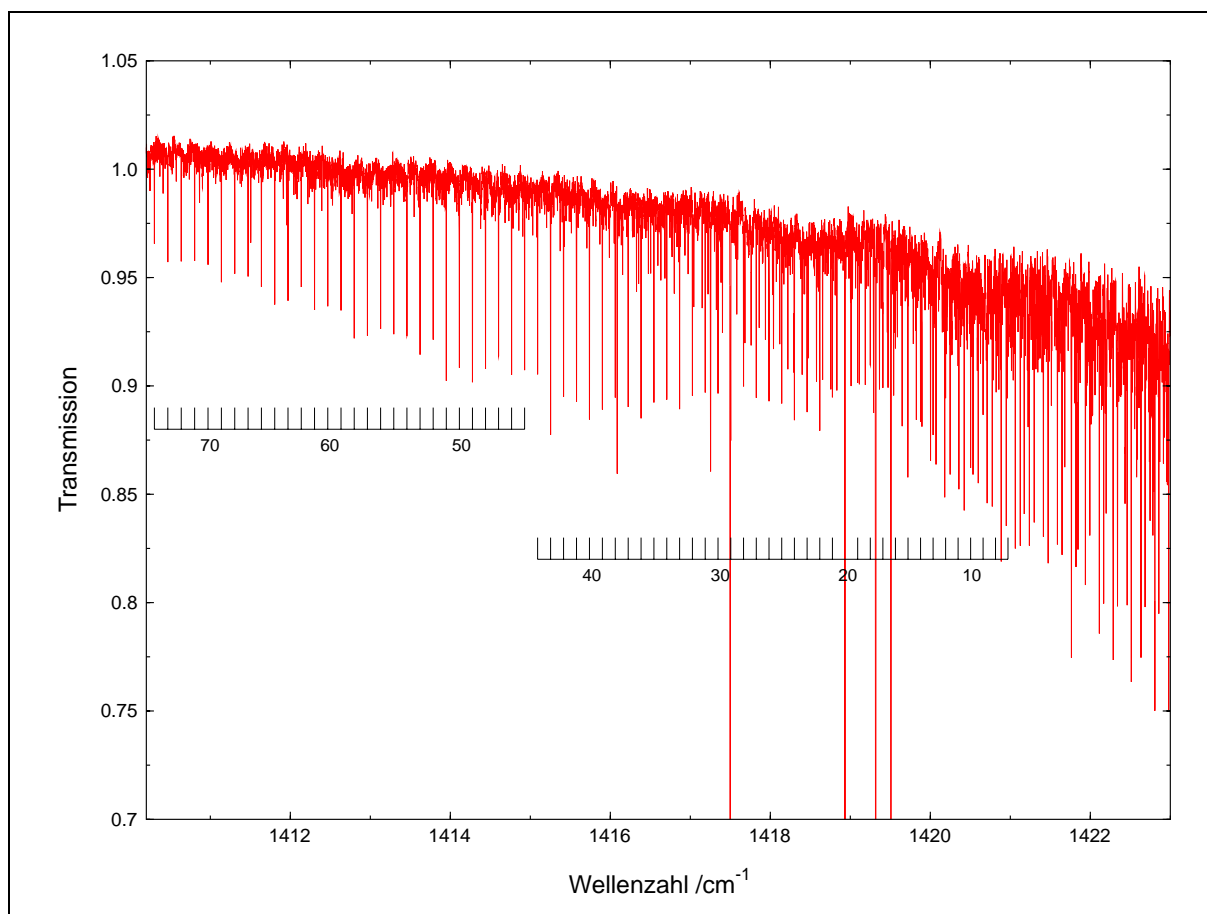


Abbildung 5.15 Ausschnitt der bei Raumtemperatur erhaltenen $2\nu_4$ -Bande von NCCNO. Dargestellt ist der P-Zweig der Bande. Einige der zugeordneten Rotations-Vibrations-Übergänge im P-Zweig der Bande sind ebenfalls eingezeichnet. Instrumentelle Auflösung: $0.002\,0\,\text{cm}^{-1}$, Doppler-Verbreiterung: $0.002\,2\,\text{cm}^{-1}$.

eine klare Strukturierung der Bande bei niedrigen Rotationsquantenzahlen nicht zu erkennen ist. Die erst durch die aufwendigen Molekularstrahlmessungen ermöglichte eindeutige Zuordnung der ν_3 -Bande lieferte den Ansatzpunkt zur Analyse weiterer Banden im ν_3 -Bandensystem des bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrums. Zunächst konnten in diesem Spektrum höhere Rotationszustände des Überganges $(\nu_3) - (GS)$ zugeordnet werden. Dort konnten mühelos Übergänge bis $J'' = 35$ im P- und R-Zweig identifiziert werden, der Intensitätsverlauf der einzelnen Rotations-Vibrations-Linien deutete jedoch darauf hin, daß eigentlich auch Übergänge aus höheren Rotationszuständen zu sehen sein müßten. Nach längerem Suchen konnten mit dem Programm LW51 diese Übergänge bis $J'' = 75$ auch gefunden werden. Das Problem mit der Zuordnung der Übergänge aus höheren Rotationszuständen ist auf eine starke *globale* und *lokale* Störungen der Bande durch mehrere unbekannte Resonanzpartner zurückzuführen. Das Ausmaß dieser Störungen nimmt mit der Rotationsquantenzahl J deutlich zu, daher wurden lediglich aus den Molekularstrahl-Daten Reihenentwicklungskonstanten bestimmt, die in der Tabelle 5.12 aufgeführt sind.

Die Abschätzung des harmonischen Termwertes der zweifach angeregten CC-Streckschwingung $2\nu_4$ ergibt einen Betrag von rund $1429.5\,\text{cm}^{-1}$. Dieser Schwingungszustand sollte also prinzipiell in der Lage sein, durch eine *Fermi*-Typ-Resonanz mit dem einfach angeregten NO-Streckschwingungszustand (ν_3) in Wechselwirkung zu treten. Nach längerer Suche wurde um

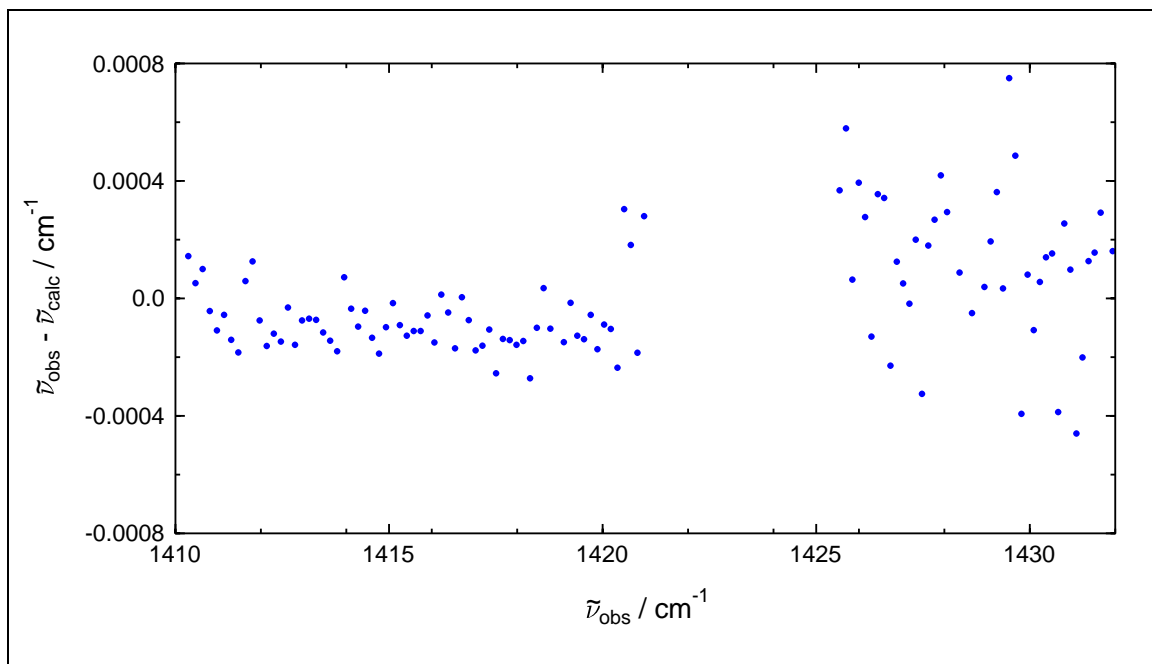


Abbildung 5.16 Darstellung der Differenzen $\tilde{\nu}_{\text{obs}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}}$ der zweifach angeregten CC-Streckschwingung $2\nu_4$.

1422 cm^{-1} eine sehr intensitätsschwache Bande gefunden, deren Reihenentwicklungskonstanten darauf hindeuteten, daß es sich um einen Übergang vom Schwingungsgrundzustand in einen angeregten Streckschwingungszustand handelt. Es stellte sich jedoch heraus, daß diese Bande keinerlei *globale* oder *lokale* Störungen aufweist, somit als möglicher Resonanzpartner der ν_3 -Schwingung nicht in Frage kommt. Die in der Abbildung 5.16 dargestellte Differenz der beobachteten und berechneten Linienpositionen der $2\nu_4$ -Bande zeigen nur leichte systematische Abweichungen von einer statistischen Verteilung. Aufgrund der deutlich geringeren Transmission der Rotations-Vibrations-Linien im R-Zweig sind dort die Abweichungen vom berechneten Wert größer. Die aus der Anpassung erhaltenen Reihenentwicklungskonstanten des unbekannten unteren Zustandes stimmen sehr gut mit den aus den LICHHAUSCHEN Daten ermittelten Konstanten des Grundzustandes überein. Die Rotationskonstante des oberen Zustandes B'_{ps} ist deutlich kleiner als die des Grundzustandes. Mit den Daten von LICHAU [1] und GUO *et al.* [23] wurde eine lineare Extrapolation der Rotationskonstante B'_{ps} für den zweifach angeregten Zustand der ν_4 -Schwingung durchgeführt. Die ermittelten und berechneten Reihenentwicklungskonstanten sind in der Tabelle 5.12 aufgeführt. Die Differenz zwischen extrapolierte und experimentell bestimmter Rotationskonstante ist mit rund $3.0 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ doch sehr deutlich. Man muß jedoch berücksichtigen, daß es sich bei dem NCCNO-Molekül um ein sehr flexibles Molekül handelt, bei dem harmonische Näherungen nur bedingt brauchbar sind, somit eine lineare Extrapolati-

Tabelle 5.12 Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Zustände der Streckschwingungen ν_3 und ν_4 von NCCNO.

Zustand	G_c / cm^{-1}	B_{ps} / cm^{-1}	D_{ps} / 10^{-9}cm^{-1}	H_{ps} / 10^{-12}cm^{-1}	σ / 10^{-4}cm^{-1}
(GS) [1]	0	0.077 086 606 3 (21)	4.781 5 (69)	0.006 642 (47)	
(ν_3)	1 447.463 24 (15)	0.076 875 1 (15)			5.44
(ν_4) [23]	714.753 941 (57)	0.077 024 82 (35)	4.583 (30)		
$(2\nu_4)$ (calc)	1 429.5	0.076 963			
$(2\nu_4)$ (obs)	1 422.053 879 (51)	0.076 991 441 (52)	4.954 (11)		2.20

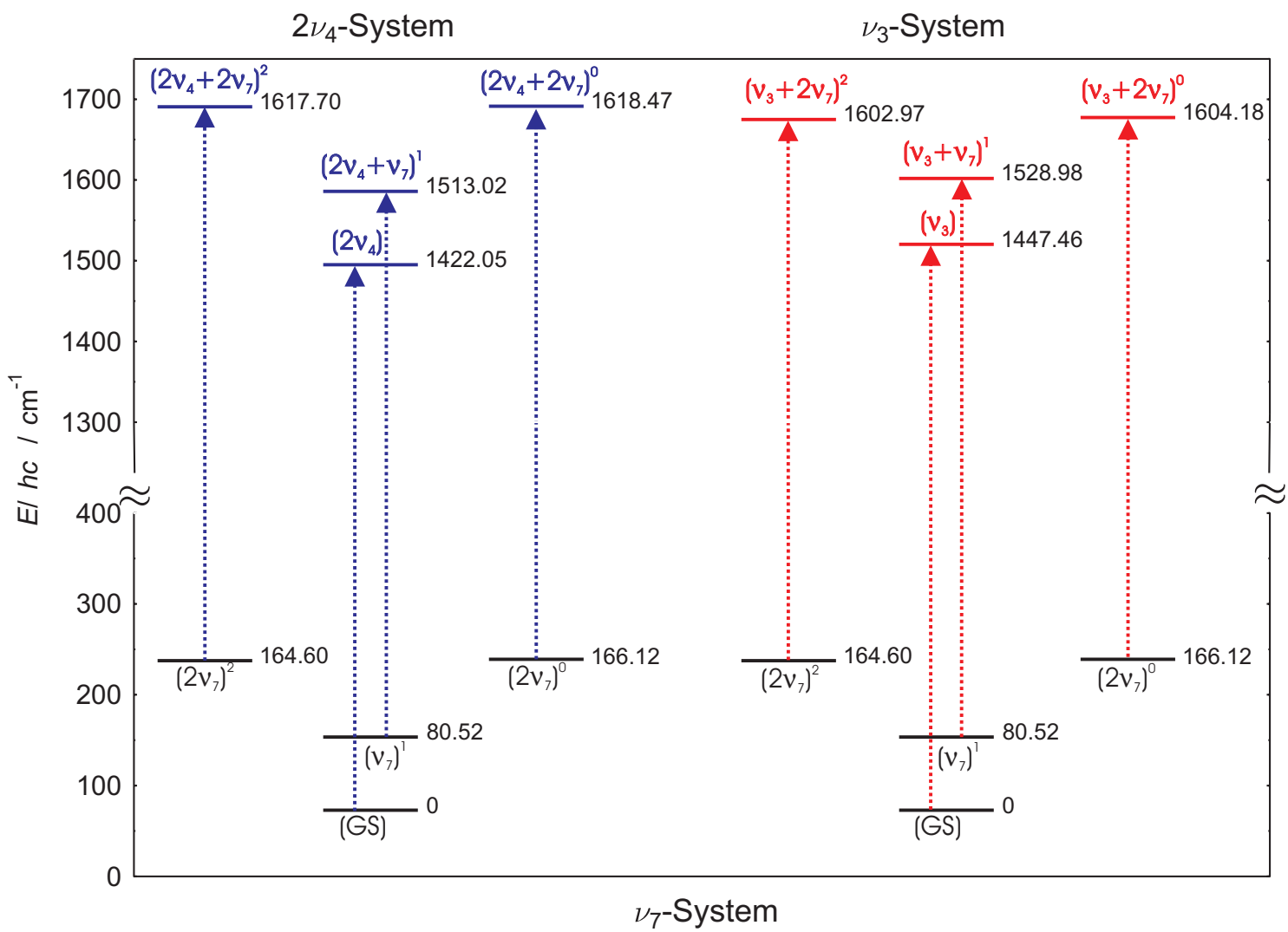


Abbildung 5.17 Ermittelte Vibrations-Übergänge im Termwerteschema der NO-Streckschwingung ν_3 und der CC-Streckschwingung $2\nu_4$ von NOCNO. Blau gezeichnet sind Übergänge im $2\nu_4$ -System, rot Übergänge in Zustände der ν_3 -Schwingung.

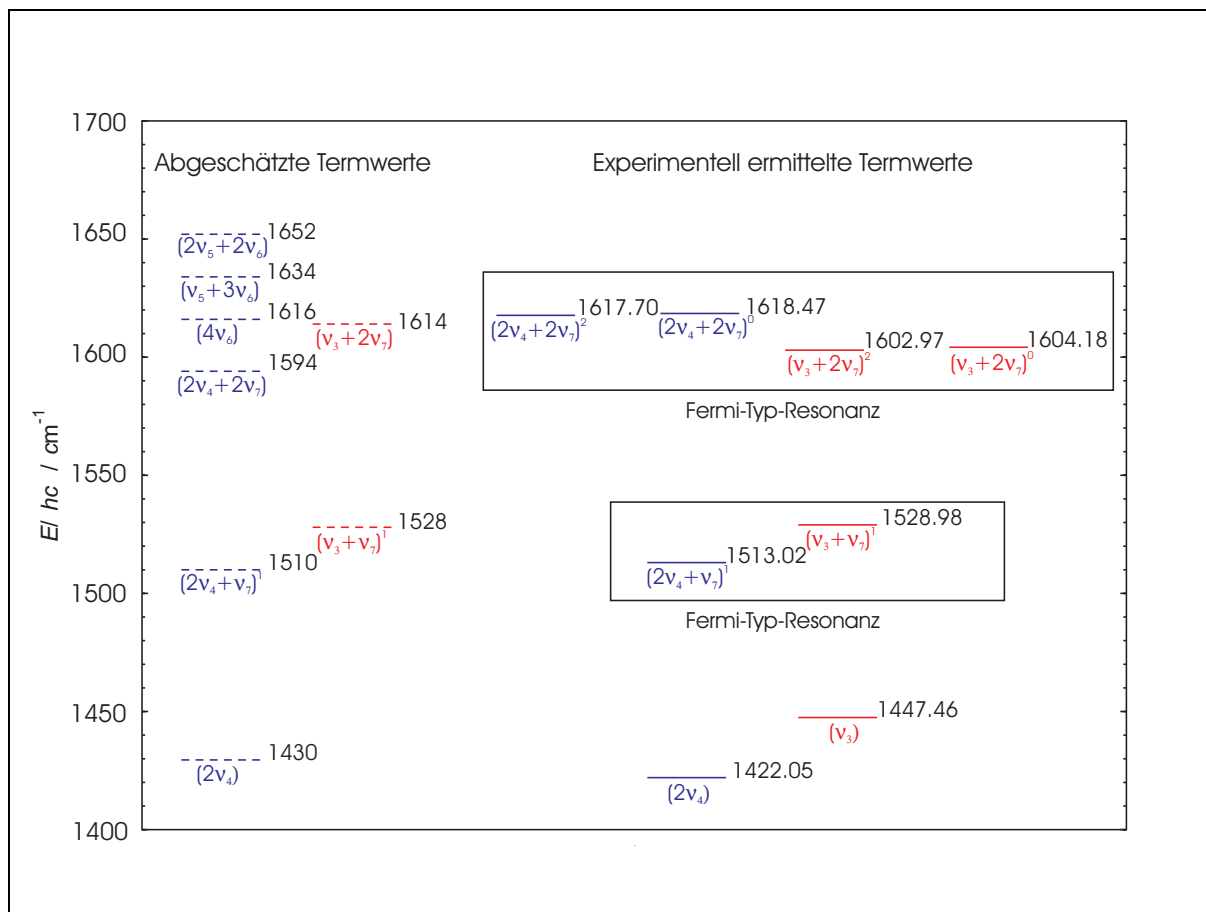


Abbildung 5.18 Ausschnitt aus dem Termwerteschema des NCCNO-Moleküls zwischen 1400 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} .

on der Rotationskonstante mit einem deutlichen Fehler behaftet sein kann. Die Differenz zwischen extrapoliertem und ermitteltem Termwert beträgt rund 7.5 cm^{-1} . Diese Anharmonizität erscheint durchaus realistisch. Letztendlich erscheint die Zuordnung der zweifach angeregten CC-Streckschwingung $2\nu_4$ sehr plausibel. Die Suche nach einem Resonanzpartner des ersten angeregten NO-Streckschwingungszustandes (ν_3) blieb bisher ohne Ergebnis.

Im Verlauf der weiteren Analyse dieses Bandensystems konnten *hot bands* aus angeregten Zuständen der niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 identifiziert werden. Die vorläufig zugeordneten und analysierten Übergänge im Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 sind in der Abbildung 5.17 schematisch dargestellt. Es handelt sich im einzelnen um Übergänge aus dem Schwingungsgrundzustand (*GS*) in die Zustände (ν_3), ($2\nu_4$) und um Übergänge aus einfach und zweifach angeregten Knickschwingungszuständen (ν_7), ($2\nu_7$) in die Kombinationszustände ($\nu_3 + \nu_7$), ($\nu_3 + 2\nu_7$) bzw. ($2\nu_4 + \nu_7$), ($2\nu_4 + 2\nu_7$). Bis auf das Bandensystem ($2\nu_4$) – (*GS*) sind sämtliche Banden mehr oder weniger stark *global* und *lokal* gestört. Einige der in Frage kommenden Resonanzpartner der Kombinationszustände ($\nu_3 + \nu_7$) sowie ($\nu_3 + 2\nu_7$) sind in der Abbildung 5.18 aufgeführt.

Auf der linken Seite des Diagramms sind die durch Addition der harmonischen Termwerte erhaltenen Vibrationsenergien möglicher Resonanzpartner aufgeführt. Mit ($2\nu_4$) wird der zweite angeregte CC-Streckschwingungszustand bezeichnet, (ν_5) steht für den ersten angeregten Zustand der CNO-Knickschwingung, ($2\nu_6$) für den zweiten angeregten NCC-Knickschwingungszustand.

Auf der rechten Seite des Diagramms sind die experimentell ermittelten Termwerte der bisher identifizierten Resonanzpartner aufgeführt. Wie bereits erwähnt wurde, steht der erste angeregte Zustand der NO-Streckschwingung (ν_3) nicht oder nur sehr schwach in Resonanz mit dem zweifach angeregten Schwingungszustand der CC-Streckschwingung ($2\nu_4$). Der Kombinationszustand ($\nu_3 + \nu_7$) wechselwirkt über eine anharmonische Resonanz, eine *Fermi*-Typ-Resonanz, mit dem Schwingungszustand ($2\nu_4 + \nu_7$) (siehe Abbildung 5.18). Die Zuordnung der Subbanden $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e,f} - (\nu_7)^{1e,f}$ erfolgt durch die Ermittlung des Bandentyps und des Intensitätsverlaufs der Subbanden. Da im Spektrum keinerlei Hinweis auf das Vorhandensein eines starken Q-Zweiges innerhalb dieser Subbanden existiert und der untere Zustand zweifelsfrei als (ν_7) zugeordnet werden kann, muß es sich um einen $\Delta l = 0$ -Übergang handeln. Damit konnte eine *Coriolis*-Resonanz zwischen den betrachteten Zuständen ausgeschlossen werden. Sowohl die Abschätzung des harmonischen Termwertes des Schwingungszustandes ($2\nu_4 + \nu_7$) als auch die relative Intensität der analysierten Subbanden deuten darauf hin, daß die getroffenen Zuordnung plausibel ist. Zudem weisen die $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e,f} - (\nu_7)^{1e,f}$ -Subbanden durchweg kleinere Transmissionswerte auf als die $(\nu_3 + \nu_7)^{1e,f} - (\nu_7)^{1e,f}$ -Subbanden, was ebenfalls plausibel ist.

Damit steht fest, daß sich die Zustände ($2\nu_4 + \nu_7$) und ($\nu_3 + \nu_7$) in wesentlichem Maße durch eine *Fermi*-Typ-Resonanz stören (vgl. Abbildung 5.18). Dabei sind natürlich andere, schwächere *Fermi*-Typ- oder *Coriolis*-Typ-Resonanzen durch unbekannte Resonanzpartner nicht auszuschließen. In Anbetracht der hohen Zustandsdichte im Bereich um 1400 cm^{-1} erscheint deren Existenz zumindest sehr wahrscheinlich.

Auf analoge Weise wurde auch das Resonanzpaar ($2\nu_4 + 2\nu_7$) und ($\nu_3 + 2\nu_7$) zugeordnet, das ebenfalls ein *Fermi*-Typ-Resonanzpaar bildet. Natürlich sind auch in diesem Falle Resonanzen durch unbekannte Partner, sogenannter *dark states*, nicht auszuschließen, worauf noch ausführlich eingegangen wird.

5.7.1 Das $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ -Resonanzsystem von NCCNO

Um zunächst einen qualitativen Eindruck des Ausmaßes der Wechselwirkung der Schwingungszustände ($\nu_3 + \nu_7$) und ($2\nu_4 + \nu_7$) zu bekommen, deren Termwerte sich um einen Betrag von rund 16 cm^{-1} unterscheiden, wurde dieses *Fermi*-Typ-Resonanzpaar zunächst mit dem Verfahren der sogenannten reduzierten Termwerte analysiert. Dieses Verfahren erlaubt es, Störungen graphisch anschaulich darzustellen und die Wechselwirkungsverhältnisse der Schwingungszustände zu klären.

Die Abbildung 5.19 veranschaulicht, wie ein oberer Schwingungszustand durch eine Resonanz gestört wird. Denkbar wäre es nun, eine Resonanz durch das Auftragen der Rotations-Vibrations-Termwerte als Funktion von $J(J+1)$ [vgl. Gleichung (5.71)] gemäß $T(J) = G_c + B_{ps} J(J+1)$ sichtbar zu machen. Dieses Verfahren würde jedoch zu einer derart großen Steigung (B_{ps}) führen, daß eine Störung der Rotations-Vibrations-Niveaus nicht mehr erkennbar wäre. Daher sind andere Verfahren erforderlich, um die Steigung der Kurve in ein vergleichbares Verhältnis zur Störung zu setzen. Man erreicht dies durch Subtraktion geeigneter Rotationstermwerte von dem Rotations-Vibrations-Termwert $T(J)$. Es existieren drei verschiedene Modelle [31], bei denen vom experimentell ermittelten Rotations-Vibrations-Termwert, im folgenden mit $T_m(J)$ bezeichnet, ein geeigneter Rotations- und teilweise auch ein Vibrationsbeitrag subtrahiert wird, so daß die Störungen sichtbar werden. Die erhaltenen reduzierten Termwerte werden dann graphisch gegen $J(J+1)$ aufgetragen.

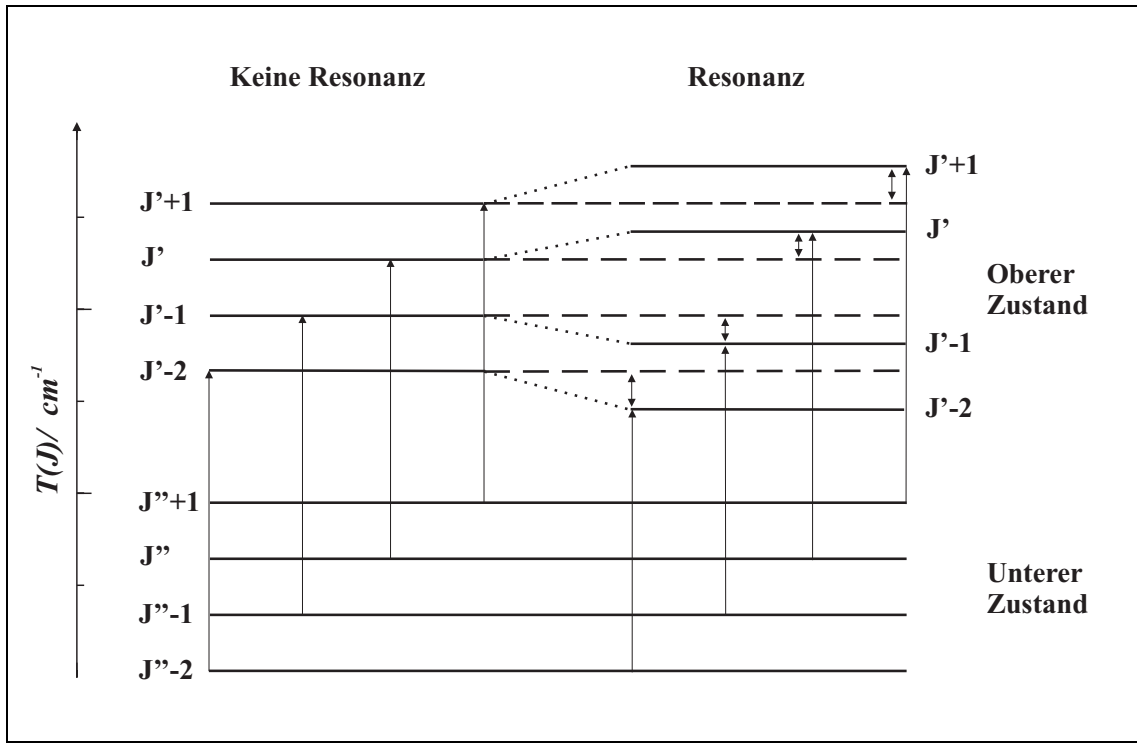


Abbildung 5.19 Einfluß einer Resonanz auf die Rotations-Vibrationstermwerte $T(J)$. Die einseitigen Pfeile stellen Rotations-Vibrationsübergänge dar [Q(J)-Zweig-Übergänge]. Die beidseitigen Pfeile deuten die durch Resonanz verursachte Verschiebung der Rotations-Vibrations-Niveaus an. Nach [31].

Im Falle des Modells 1 wird von dem experimentellen Rotations-Vibrations-Termwert $T_m(J)$ der Rotationsbeitrag des Grundzustandes subtrahiert. Für den reduzierten Termwert T_{Red1} nach Modell 1 gilt also:

$$T_{Red1} = T_m(J) - [B_{ps}^{GS} J(J+1) - D_{ps}^{GS} [J(J+1)]^2]. \quad (5.95)$$

B_{ps}^{GS} und D_{ps}^{GS} sind die Reihenentwicklungskonstanten des Grundzustandes (GS, engl., Ground State). Eine Auftragung von T_{Red1} gegen $J(J+1)$ sollte näherungsweise eine Gerade mit der Steigung $(B_{ps}' - B_{ps}^{GS})$ liefern. Im Falle von starken Störungen zwischen den Schwingungszuständen kommt es zu einer deutlichen Krümmung der Geraden, wobei die Kurven der reduzierten Termwerte von beiden Resonanzpartnern sich spiegelbildlich verhalten. Es kann allerdings auch vorkommen, daß sich die Rotations-Schwingungsniveaus kreuzen.

Für das Resonanzpaar $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ wurde zunächst eine graphische Darstellung nach Modell 1 vorgenommen, die in der Abbildung 5.20 zu sehen ist. Wie man deutlich erkennt, nimmt der reduzierte Rotations-Schwingungstermwert für beide Partner praktisch linear mit $J(J+1)$ ab. Es fällt auf, daß beide Geraden nahezu parallel verlaufen, d. h. es handelt sich auf jeden Fall um eine nicht kreuzende *globale Fermi*-Typ-Resonanz. Da die *Fermi*-Typ-Resonanz-Matrixelemente keine J -Abhängigkeit aufweisen, sollte aufgrund der unterschiedlichen Zentrifugalverzerrung die Wechselwirkung der Rotations-Vibrations-Niveaus jedoch abhängig von J sein. Offensichtlich ähneln sich die Reihenentwicklungskonstanten beider Resonanzpartner sehr stark, so daß die Bestimmung des *Fermi*-Typ-Matrixelementes aus diesen Daten sehr fraglich erschien.

Im Falle des Modells 3 werden die Rotations-Vibrations-Termwerte für beide Vibrations-Niveaus mit den aus den ersten zwanzig J -Werten bestimmten Reihenentwicklungskonstanten G_c , $B_{\leq 20}$,

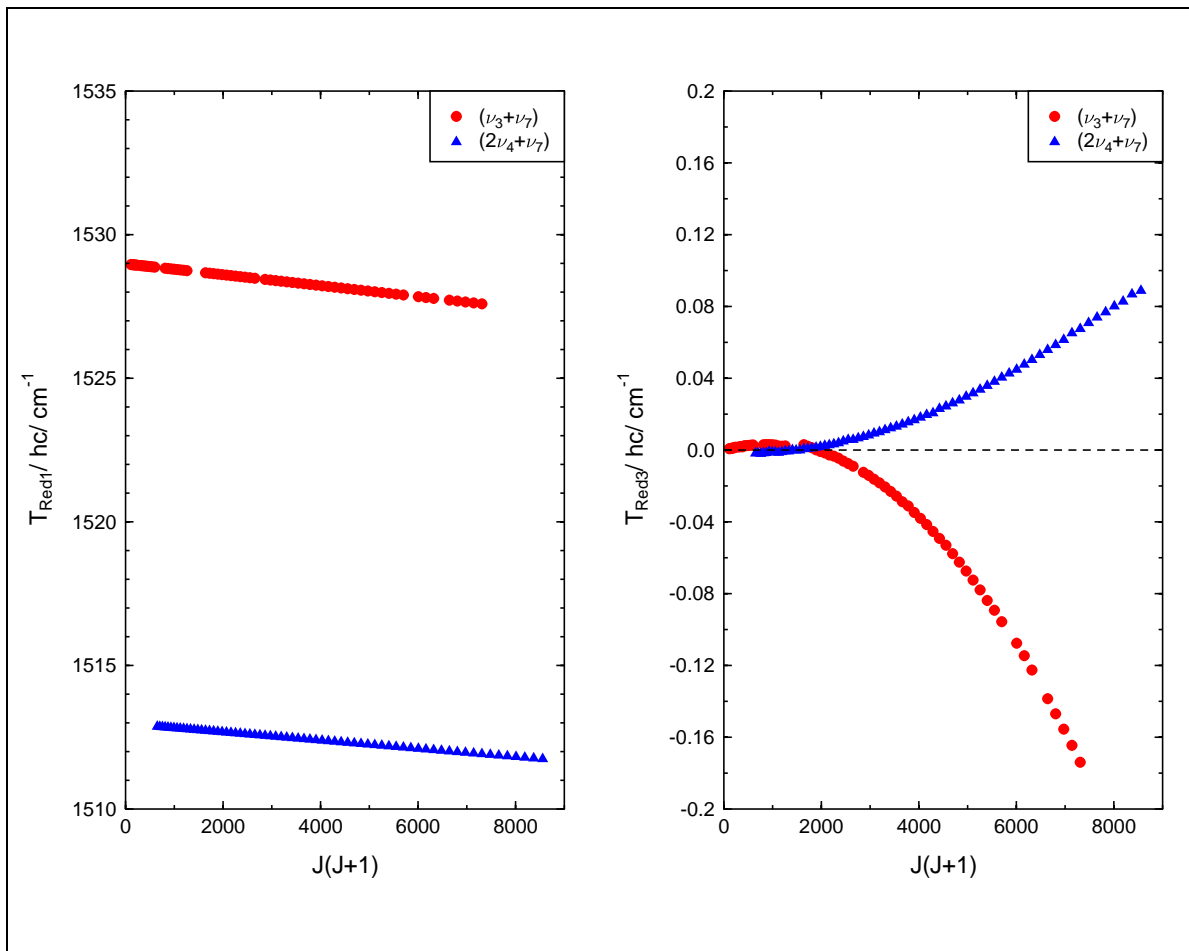


Abbildung 5.20 Berechnete reduzierte Termwerte der $(\nu_3 + \nu_7)^{1e}$ und $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e}$ Rotations-Vibrations-Niveaus von NCCNO nach Modell 1 und Modell 3 [31].

$D_{\leq 20}$ berechnet [32]. Die daraus erhaltenen Rotations-Vibrations-Termwerte werden von den experimentellen Rotations-Vibrations-Termwerten $T_m(J)$ subtrahiert:

$$T_{Red3} = T_m(J) - [G_c + B_{\leq 20} J(J+1) - D_{\leq 20} [J(J+1)]] . \quad (5.96)$$

Im Unterschied zu Modell 1 wird in Modell 3 auch ein Vibrationsbeitrag, G_c , abgezogen. Das Modell 3 ist besonders im Falle von schwachen Störungen bevorzugt anzuwenden. Ergänzend zu erwähnen ist, daß für das Resonanzsystem $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ J -Werte zwischen 20 und 40 zur Bestimmung der Reihenentwicklungskonstanten verwendet wurden.

Analog wurde nun für das Resonanzpaar eine graphische Darstellung nach Modell 3 vorgenommen, die ebenfalls in der Abbildung 5.20 dargestellt ist. Wie man sieht, zeigt der im Modell 1 energetisch höher liegende Partner negative Abweichungen im Modell 3. Für den anderen Resonanz-Partner gilt das umgekehrte. Beide wechselwirkenden Partner sollten nach Modell 3 betragsmäßig gleiche Abweichungen mit entgegengesetztem Vorzeichen aufweisen. Die im vorliegenden Fall offensichtlich leichten Abweichungen von der Spiegelsymmetrie an der Null-Linie sind im wesentlichen auf eine stark fehlerbehaftete (Fehler rund 25%) Zentrifugalverzerrungskonstante $D_{20 \leq 40}$ der Rotations-Vibrations-Niveaus $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e}$ zurückzuführen. Die Analyse nach dem Modell 3 bestätigt aber, daß die zu $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ zugeordneten Schwingungszustände ein Resonanzpaar bilden. Auf das Modell 2 wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Näheres findet man bei [31].

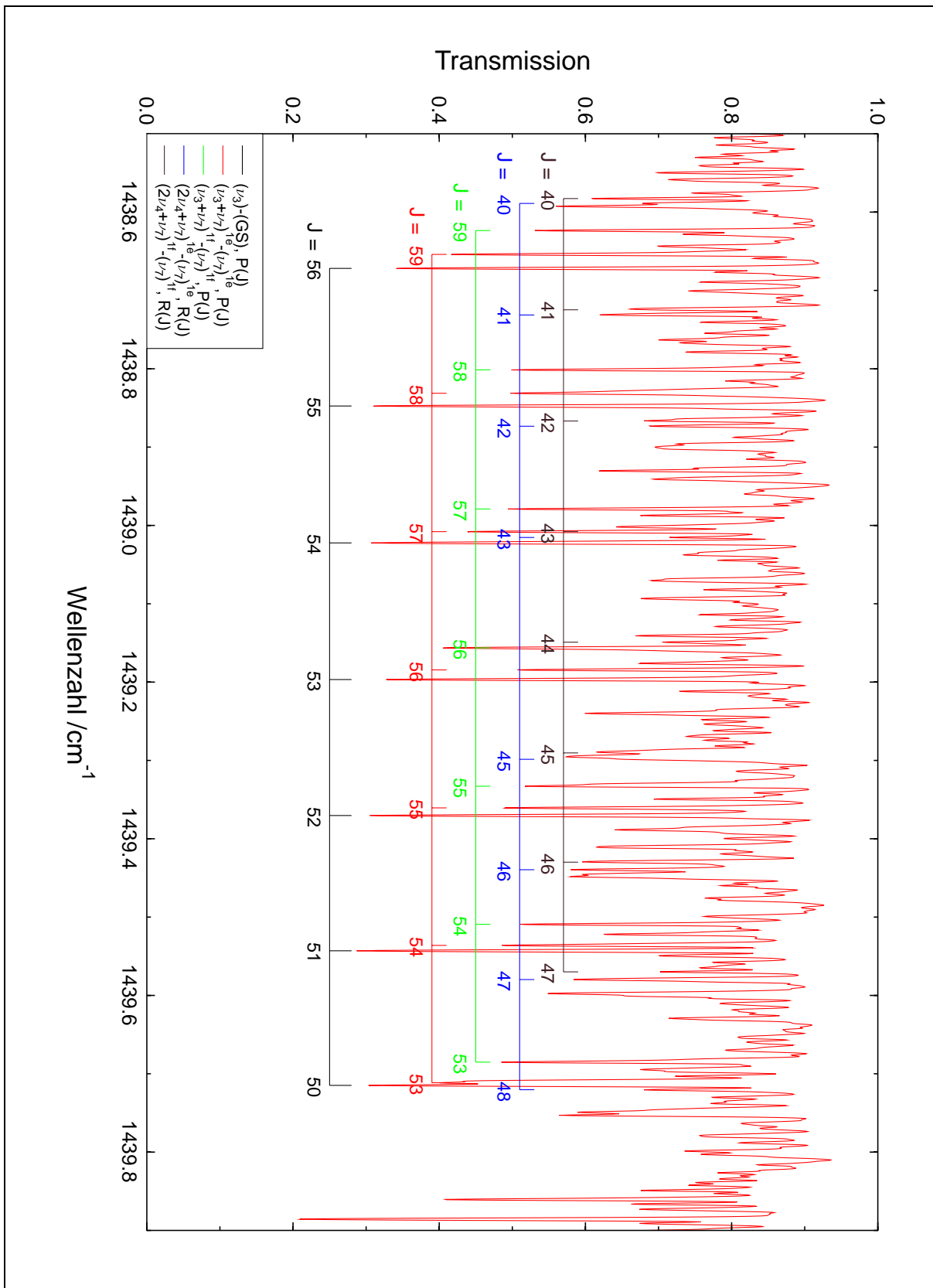


Abbildung 5.21 Vergrößerter Ausschnitt aus dem bei Raumtemperatur erhaltenen Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 . Abgebildet sind einige Rotations-Schwingungsübergänge von (ν_7) in die gestörten Zustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ (rot/grün bzw. blau/braun). Zudem sind einige Übergänge vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der ν_3 -Schwingung eingezeichnet.

Tabelle 5.13 Effektive Konstanten nach dem YAMADA, BIRSS und ALIEV Hamiltonian [9] für den Schwingungsgrundzustand und die Schwingungszustände (ν_7) und ($2\nu_7$) von NCCNO. Die Konstanten wurden der Arbeit von LICHAU [1] entnommen.

	(GS)	(ν_7)	($2\nu_7$)
G_v / cm^{-1}	0	80.524 182 (10)	166.118 254 (16)
x_l / cm^{-1}			-0.378 502 7 (37)
B_v / cm^{-1}	0.077 086 606 3 (21)	0.077 517 764 8 (15)	0.077 888 394 5 (23)
d_{Jl} / 10^{-6}cm^{-1}			8.030 46 (75)
D_v / 10^{-9}cm^{-1}	4.781 48 (69)	5.816 41 (50)	6.363 29 (86)
h_{Jl} / 10^{-11}cm^{-1}			6.927 (29)
H_v / 10^{-14}cm^{-1}	0.664 2 (47)	1.018 69 (35)	1.047 0 (74)
s_{Jl} / 10^{-16}cm^{-1}			5.07 (26)
q_7 / 10^{-4}cm^{-1}		1.446 295 (30)	1.390 077 (72)
q_{7J} / 10^{-10}cm^{-1}		-7.183 9 (99)	-6.084 (22)
q_{7JJ} / 10^{-15}cm^{-1}		4.407 8 (70)	3.231 (12)

In der Abbildung 5.21 ist ein Ausschnitt des bei Raumtemperatur erhaltenen NCCNO-Spektrums abgebildet. Zu sehen sind einige der zugeordneten Rotations-Vibrationsübergänge vom Zustand (ν_7) in die an der *Fermi*-Typ-Resonanz beteiligten Schwingungszustände ($\nu_3 + \nu_7$) und ($2\nu_4 + \nu_7$). Zudem sind ebenfalls einige Übergänge vom Grundzustand in den ersten angereg-

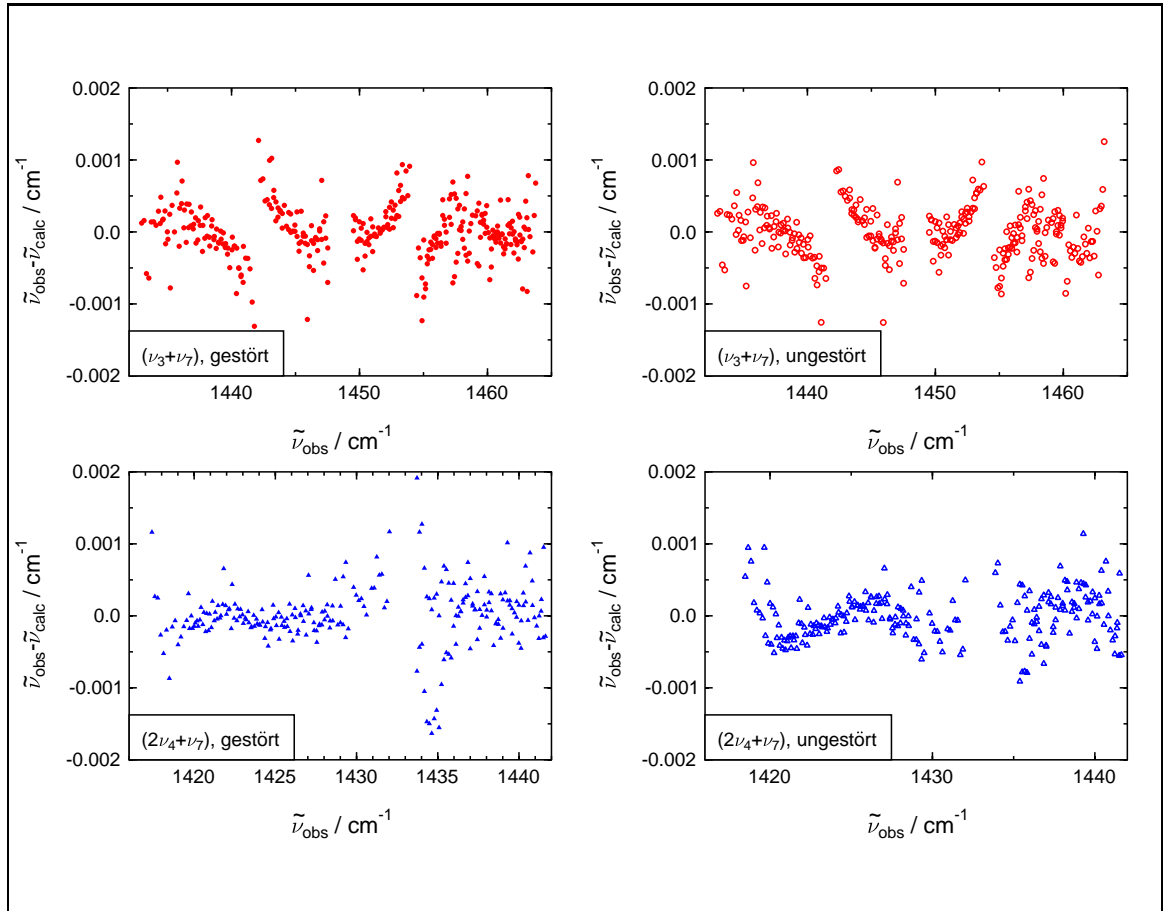


Abbildung 5.22 Darstellung der Differenzen $\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc}$ für das Resonanzpaar $(\nu_3 + \nu_7)/ (2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO. Links: Abweichung der ohne Berücksichtigung der *Fermi*-Typ-Resonanz berechneten Liniene positionen, rechts: Abweichung der berechneten Liniene positionen einer *Fermi*-Typ-Resonanz berücksichtigenden Anpassung.

ten Zustand der ν_3 -Schwingung eingezeichnet. Wie bereits erwähnt, zeigte die *Fermi*-Typ-Diade $(\nu_3 + \nu_7)/(\nu_4 + \nu_7)$ eine kaum J -abhängige Wechselwirkung, so daß es fraglich war, ob das *Fermi*-Typ-Matrixelement W_F bestimmt werden kann. Zunächst wurden mit dem Programm linc96x6 effektive spektroskopische Konstanten nach YAMADA, BIRSS und ALIEV [9] (vgl. Kapitel 5.1.3) von beiden Resonanzpartnern bestimmt. Dazu wurden die von LICHAU veröffentlichten und in der Tabelle 5.13 aufgeführten spektroskopischen Konstanten des unteren Zustandes (ν_7) im Fit festgehalten. Die in Gleichung (5.52) nicht aufgeführte Konstante s_{Jl} beschreibt die l -Abhängigkeit von H_v mit $s_{Jl} l^2$. Für die Rotations-Vibrations-Übergänge wurde generell von einer Unsicherheit von $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ausgegangen. Mit diesem Wert wurden sämtliche experimentellen Daten zur Anpassung der spektroskopischen Konstanten gewichtet. Zur Bestimmung des *Fermi*-Typ-Matrixelementes W_F müssen die nach Symmetrien separierten Hamilton-Submatrizen

	$(\nu_3 + \nu_7), 1e$	$(2\nu_4 + \nu_7), 1e$
$(\nu_3 + \nu_7), 1e$	$E_{11} + U_{11}$	W_F
$(2\nu_4 + \nu_7), 1e$	W_F	$E'_{11} + U'_{11}$

und

	$(\nu_3 + \nu_7), 1f$	$(2\nu_4 + \nu_7), 1f$
$(\nu_3 + \nu_7), 1f$	$E_{11} - U_{11}$	W_F
$(2\nu_4 + \nu_7), 1f$	W_F	$E'_{11} - U'_{11}$

diagonalisiert werden. Die Größen E_{11} bzw. E'_{11} und U_{11} bzw. U'_{11} sind über die Gleichungen (5.52) und (5.53) definiert.

Die Anpassung der spektroskopischen Konstanten erfolgte mit dem Programm lincx22, das von JUNG [33] zur Verfügung gestellt wurde. Die ermittelten Konstanten sind in der Tabelle 5.14 aufgeführt; eine Übersicht sämtlicher experimenteller Übergangswellenzahlen mit ihren Abweichungen vom jeweils berechneten Wert bietet Anhang D. Aufgrund der starken Korrelation der Größen G_v und W_F und der schwachen J -Abhängigkeit der *Fermi*-Typ-Wechselwirkung ist zwar das *Fermi*-Typ-Matrixelement W_F mit $7.003(82) \text{ cm}^{-1}$ sehr gut bestimmt, jedoch ist der Schwingungstermwert G_v mit einem relativ großen Fehler von 0.15 cm^{-1} behaftet. Durch die Berücksichtigung des *Fermi*-Typ Matrixelements verbessert sich die Standardabweichung σ des Fits um rund 15% von $4.05 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ auf $3.40 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

In der Abbildung 5.22 ist Differenz zwischen beobachteten und berechneten Linienpositionen $\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc}$ dargestellt. Wie man deutlich erkennt, weisen diese Differenzen sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der *Fermi*-Typ-Resonanz eine systematische Abweichung von einer statistischen Verteilung auf. Es ist daher zu vermuten, daß weitere unbekannte Schwingungszustände in Resonanz mit den Kombinationszuständen $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ treten. So kann beispielsweise der Zustand $(\nu_4 + 2\nu_6)^0$, dessen Schwingungstermwert zu 1523 cm^{-1} abgeschätzt werden kann, über eine *Coriolis*-Resonanz prinzipiell mit beiden Kombinationszuständen $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ wechselwirken. Eine resonanzverstärkte Bande vom Grundzustand in den Kombinationszustand $(\nu_4 + 2\nu_6)$ konnte jedoch im Spektrum nicht nachgewiesen werden. Die Zentrifugalverzerrungskonstante H_v mußte während der Anpassung auf dem Grundzustandswert konstant gehalten werden. Zudem konnte die Konstante q_{7JJ} , die die quadratische J -Abhängigkeit der l -Typ-Aufspaltungskonstante beschreibt, nicht angepaßt werden.

Tabelle 5.14 Berechnete effektive Konstanten nach dem YAMADA, BIRSS und ALIEV Hamiltonian [9] für die Kombinationszustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO.

	$(\nu_3 + \nu_7)$, gestört	$(\nu_3 + \nu_7)$, ungestört
G_v /cm ⁻¹	1 528.977 765 (48)	1 524.83 (15)
B_v /cm ⁻¹	0.077 321 005 (46)	0.077 296 8 (18)
D_v /10 ⁻⁹ cm ⁻¹	5.763 (10)	6.087 (53)
H_v /10 ⁻¹⁴ cm ⁻¹	1.346 (57)	1.018 69 ^{a)}
q_7 /10 ⁻⁴ cm ⁻¹	1.405 79 (59)	1.439 2 (28)
q_{7J} /10 ⁻¹⁰ cm ⁻¹	-7.29 (16)	-7.75 (11)
q_{7JJ} /10 ⁻¹⁵ cm ⁻¹	6.31 (97)	
σ /10 ⁻⁴ cm ⁻¹	4.05	3.40
	$(2\nu_4 + \nu_7)$, gestört	$(2\nu_4 + \nu_7)$, ungestört
G_v /cm ⁻¹	1 513.015 583 (66)	1 517.17 (15)
B_v /cm ⁻¹	0.077 366 734 (96)	0.077 389 6 (18)
D_v /10 ⁻⁹ cm ⁻¹	6.049 (35)	5.201 (49)
H_v /10 ⁻¹⁴ cm ⁻¹	6.40 (35)	1.018 69 ^{a)}
q_7 /10 ⁻⁴ cm ⁻¹	1.334 62 (64)	1.299 8 (29)
q_{7J} /10 ⁻¹⁰ cm ⁻¹	-2.49 (15)	-1.60 (20)
W_F /cm ⁻¹	7.003 (82)	
σ /10 ⁻⁴ cm ⁻¹	4.05	3.40

a): konstant gehalten während des Fits

Wie man der Abbildung 5.23 entnehmen kann, nimmt durch die *Fermi*-Typ-Wechselwirkung die Energiedifferenz der an der Resonanz beteiligten Kombinationszustände von 7.66 cm⁻¹ auf 15.96 cm⁻¹ zu.

In der Abbildung 5.24 ist ein berechnetes Fortrat-Diagramm der an der Resonanz beteilig-

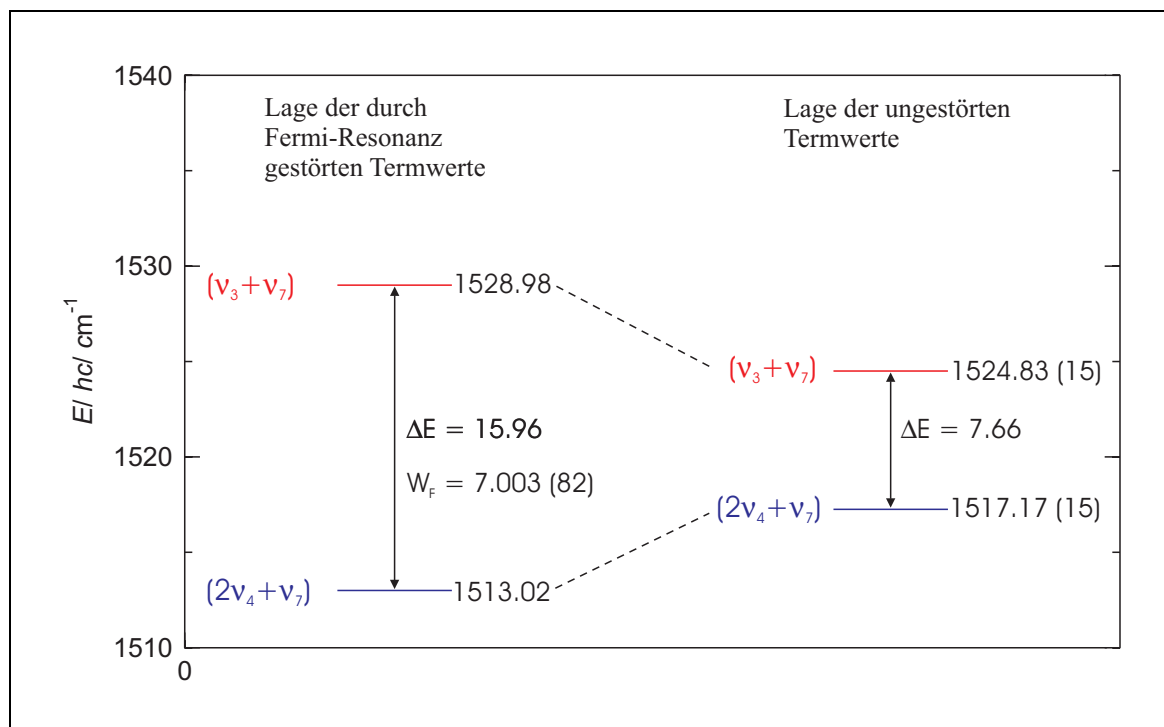


Abbildung 5.23 Effekt der *Fermi*-Resonanz auf die Vibrationstermwerte der Kombinationszustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO.

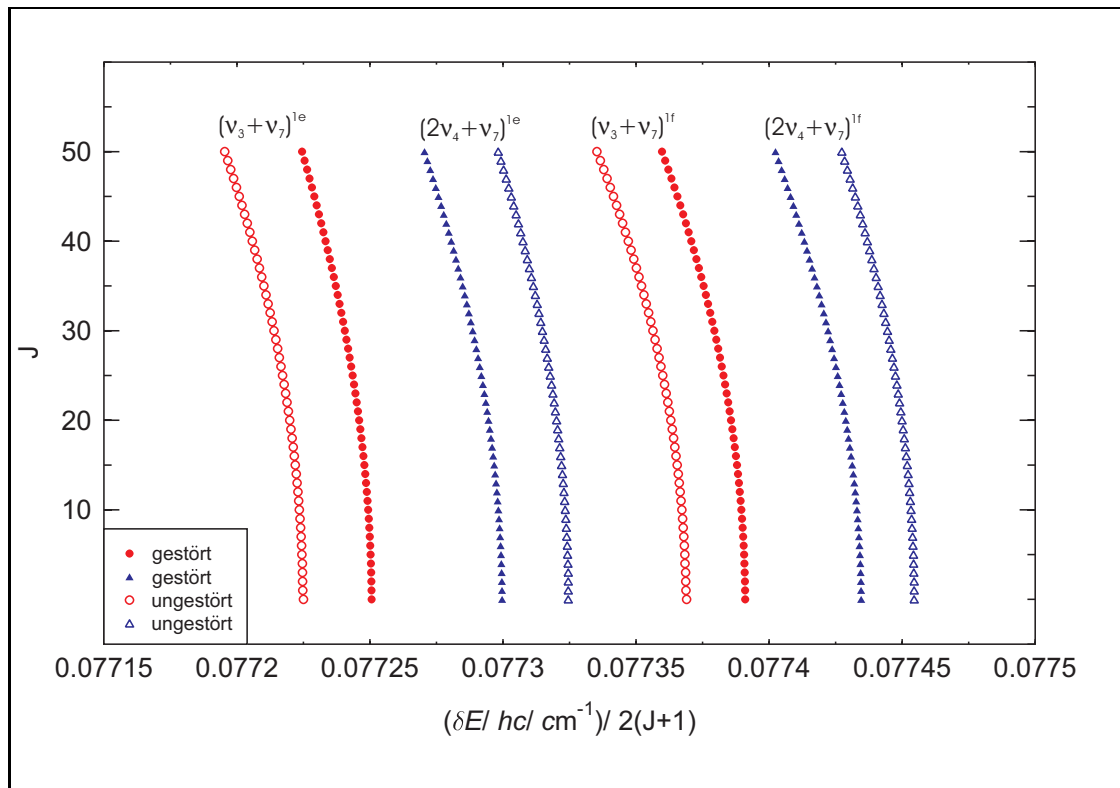


Abbildung 5.24 Berechnetes Fortrat-Diagramm der Kombinationszustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO.

ten Subzustände $(\nu_3 + \nu_7)^{1e,f}$ und $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e,f}$ abgebildet. Bei einem Fortrat-Diagramm wird die Rotationsquantenzahl J gegen die durch $2(J+1)$ geteilte Differenz δE zweier Rotations-Schwingungstermwerte, $\delta E = T_m(J+1) - T_m(J)$, eines Subzustandes aufgetragen. Der Ausdruck $\frac{\delta E}{2(J+1)}$ stellt eine Art effektive Rotationskonstante des Subzustandes dar. Trägt man nun J gegen $\frac{\delta E}{2(J+1)}$ auf, so findet man für jeden Subzustand aufgrund der Zentrifugalverzerrung mehr oder weniger stark gekrümmte vertikale Linien, sogenannte Serien. Die Serien der 1e- und 1f-Subzustände sind durch die l -Typ-Aufspaltung voneinander separiert. In der Abbildung 5.24 symbolisieren die ausgefüllten Symbole die gestörten Subzustände. Wie man deutlich erkennt, nimmt mit Berücksichtigung der *Fermi*-Typ-Resonanz die effektive Rotationskonstante der $(\nu_3 + \nu_7)$ Rotations-Vibrationszustände ab wohingegen die des Resonanzpartners $(2\nu_4 + \nu_7)$ zunimmt. Die durch die Zentrifugalverzerrung bedingte Krümmung der Kurven ändert sich kaum. Die l -Typ-Aufspaltung bleibt ebenfalls nahezu konstant.

Ein Vergleich der von LICHAU [1] für den Grundzustand und für die Schwingungszustände (ν_4) , (ν_7) und $(\nu_4 + \nu_7)$ ermittelten Rotationskonstanten B_v mit den im Rahmen dieser Arbeit angepassten Rotationskonstanten des Schwingungszustandes $(2\nu_4)$ und der Kombinationszustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ zeigt, daß die bisher getroffenen Zuordnungen schlüssig sind. In der Tabelle 5.15 sind die entsprechenden Werte aufgelistet. Die Differenz zwischen der Rotationskonstante des Grundzustandes und der des einfach angeregten CC-Streckschwingungszustandes (ν_4) beträgt rund $6.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Bei weiterer Anregung dieser Mode nimmt diese nochmals um $3.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ab. Ein Übergang vom Schwingungszustand (ν_7) zum Kombinationszustand $(\nu_4 + \nu_7)$ führt zu einer Abnahme der Rotationskonstante um ca. $8.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Eine nochmalige Anregung der ν_4 -Mode reduziert B_v um weitere $4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Diese Abnahme fügt sich relativ gut in dieses Schema ein. Die Rotationskonstante mit dem Wert $0.0772968 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 5.15 Rotationskonstanten B_v des NCCNO-Moleküls in verschiedenen Schwingungszuständen.

Schwingungszustand	B_v/cm^{-1}	Referenz
(GS)	0.077 086 606 3 (21)	[1]
(ν_7)	0.077 517 764 8 (15)	[1]
(ν_4)	0.077 025 869 0 (26)	[1]
$(\nu_4 + \nu_7)$	0.077 433 815 0 (43)	[1]
$(2\nu_4)$	0.076 991 441 (52)	diese Arbeit
$(2\nu_4 + \nu_7)$	0.077 389 6 (16)	diese Arbeit
$(\nu_3 + \nu_7)$	0.077 296 8 (18)	diese Arbeit

kann demnach nur zum Schwingungszustand $(\nu_3 + \nu_7)$ gehören.

5.7.2 Das $(\nu_3 + 2\nu_7)/(2\nu_4 + 2\nu_7)$ -Resonanzsystem von NCCNO

Im spektralen Bereich um 1450 cm^{-1} konnte ein weiteres *Fermi*-Typ-Resonanzpaar, das durch die Schwingungszustände $(\nu_3 + 2\nu_7)$ und $(2\nu_4 + 2\nu_7)$ gebildet wird, zugeordnet werden. Interessant ist die energetische Lage der beteiligten Schwingungszustände (vgl. Abbildung 5.18). Lag bei dem im vorigen Kapitel beschriebenen Resonanzpaar $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ der $(\nu_3 + \nu_7)$ -Termwert rund 15.96 cm^{-1} oberhalb des $(2\nu_4 + \nu_7)$ Schwingungszustandes, so ist beim vorliegenden *Fermi*-Typ-Paar der $(\nu_3 + 2\nu_7)$ -Termwert rund 14.29 cm^{-1} tiefer gelegen als der des Schwingungszustandes $(2\nu_4 + 2\nu_7)$. Die starke Verschiebung der Energieniveaus führt offensichtlich dazu, daß der Schwingungszustand $(2\nu_4)$ nicht für die starke Störung des (ν_3) -Zustandes verantwortlich ist. Die Energiedifferenz von rund 25 cm^{-1} ist zu groß und das *Fermi*-Typ-Matrixelement zu klein, um eine starke Störung zu verursachen. Das *Fermi*-Typ-Resonanzpaar $(\nu_3 + 2\nu_7)/(2\nu_4 + 2\nu_7)$ wurde ebenfalls mit dem Verfahren der reduzierten Termwerte betrachtet. In der Abbildung 5.25 sind die nach Modell 1 und Modell 3 erhaltenen Darstellungen abgebildet. Auch in diesem Resonanz-System zeigt das Modell 1 eine praktisch lineare Abnahme der reduzierten Termwerte für beide Partner mit $J(J+1)$. Beide Partner weisen ähnliche Geradensteigungen in dieser Darstellung auf, so daß eine Kreuzung auszuschließen ist.

Das Modell 3 liefert hingegen ein diffuseres Bild, bei dem sowohl die *l*-Typ-Resonanz der 0e- und 2e-Niveaus als auch die *Fermi*-Typ-Resonanz der Schwingungs-Zustände eine Rolle spielt. Das Fehlen jeglicher Spiegelsymmetrie entlang der Abszisse läßt auf das Vorhandensein eines oder mehrerer zusätzlicher Resonanzpartner schließen. So ist beispielsweise eine weitere *Fermi*-Typ-Resonanz mit dem Schwingungszustand $(4\nu_6)$ möglich, dessen Termwert sich zu 1616 cm^{-1} abschätzen läßt, oder aber *Coriolis*-Resonanzen mit den Kombinationszuständen $(\nu_4 + 2\nu_6 + \nu_7)^1$ (1600 cm^{-1}) oder $(\nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_7)^1$ (1620 cm^{-1}). Hinweise darauf wurden jedoch im gemessenen Spektrum nicht erhalten. Es erschien aus diesem Grund sehr fraglich, ob effektive Molekülkonstanten nach YAMADA, BIRSS und ALIEV [9] angepaßt werden könnten. Zur deren Bestimmung müssen die nach Symmetrien separierten Hamilton-Submatrizen

	$(\nu_3 + 2\nu_7), 2e$	$(\nu_3 + 2\nu_7), 0e$	$(2\nu_4 + 2\nu_7), 0e$	$(2\nu_4 + 2\nu_7), 2e$
$(\nu_3 + 2\nu_7), 2e$	E_{22}	$\sqrt{2}U_{02}$	0	W_F
$(\nu_3 + 2\nu_7), 0e$	$\sqrt{2}U_{02}$	E_{00}	W_F	0
$(2\nu_4 + 2\nu_7), 0e$	0	W_F	E'_{00}	$\sqrt{2}U'_{02}$
$(2\nu_4 + 2\nu_7), 2e$	W_F	0	$\sqrt{2}U'_{02}$	E'_{22}

und

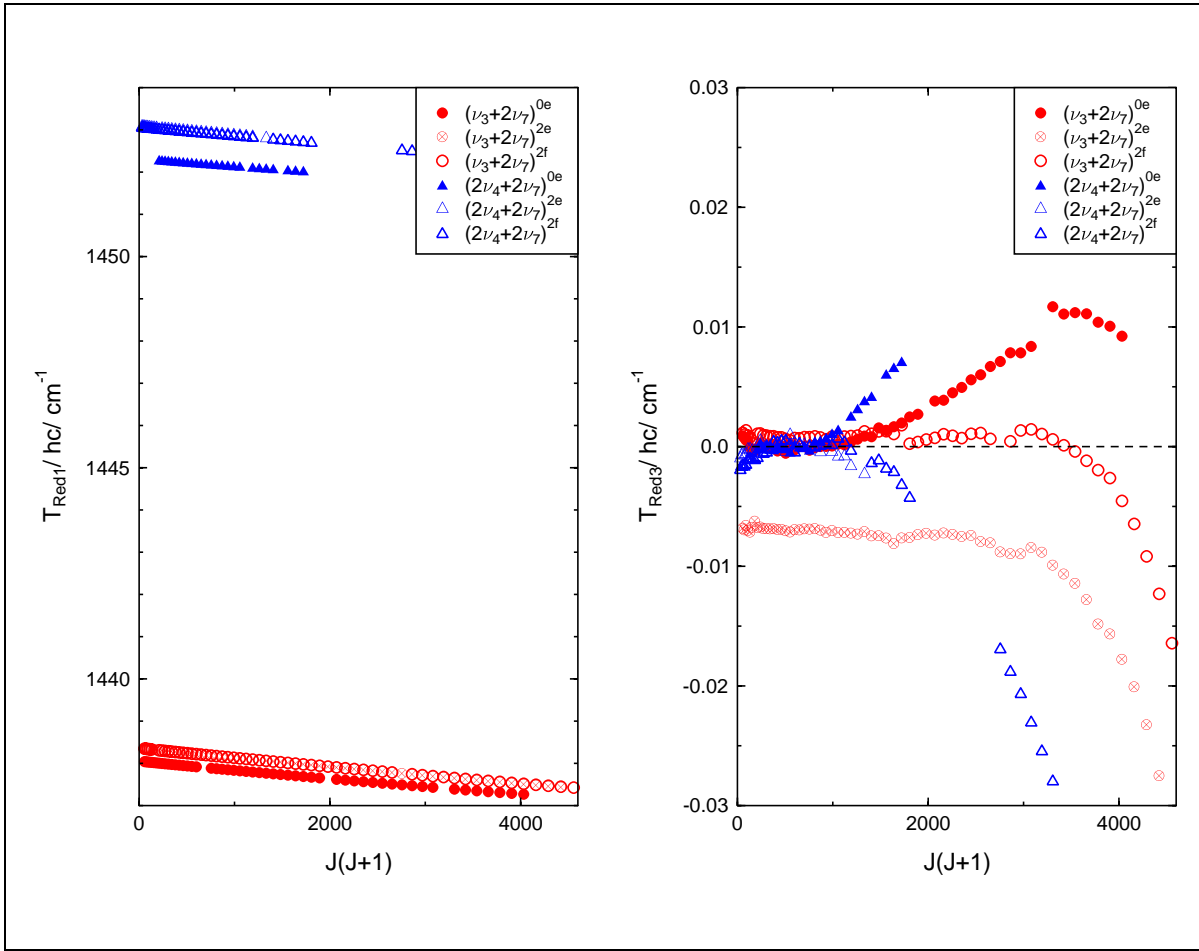


Abbildung 5.25 Berechnete reduzierte Termwerte der $(\nu_3 + 2\nu_7)^{0e,2e,2f}$ - und $(2\nu_4 + 2\nu_7)^{0e,2e,2f}$ -Subzustände von NCCNO nach Modell 1 und Modell 3.

	$(\nu_3 + 2\nu_7), 2f$	$(2\nu_4 + 2\nu_7), 2f$
$(\nu_3 + 2\nu_7), 2f$	E_{22}	W_F
$(2\nu_4 + 2\nu_7), 2f$	W_F	E'_{22}

diagonalisiert werden. Die Größen E_{22} bzw. E'_{22} , E_{00} bzw. E'_{00} und U_{02} bzw. U'_{02} sind über die Gleichungen (5.52) und (5.53) definiert. Gemäß Gleichung (5.66) sollte das *Fermi*-Typ-Matrixelement W_F in erster Näherung unabhängig von den Quantenzahlen v_7 und l_7 sein, daher wurde während der Anpassung der spektroskopischen Konstanten mit dem Programm l5a [33] W_F auf dem zuvor ermittelten Wert von $7.003(82) \text{ cm}^{-1}$ festgehalten. Die Parameter des unteren Zustandes wurden konstant auf den in der Tabelle 5.13 angegebenen Werten gehalten. Die durchgeführte Anpassung konvergierte relativ langsam. Nach rund 20 Zyklen erreichte die Standardabweichung ihr Minimum mit rund $8.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Die ermittelten spektroskopischen Zentrifugalverzerrungskonstanten beider Resonanzpartner wiesen jedoch physikalisch nicht sinnvolle Werte auf. So nahmen für den Schwingungszustand $(\nu_3 + 2\nu_7)$ D_v und H_v neegative Werte an, wohingegen für den Zustand $(2\nu_4 + 2\nu_7)$ H_v nahezu zwei Größenordnungen größer ist im Vergleich zum unteren Zustand. Wurde der Parameter W_F während des Fits freigegeben, so konvergierte dieser überhaupt nicht. Auch die Änderung der Startwerte der Konstanten brachte keinen Erfolg, so daß lediglich die in der Tabelle 5.16 angegebenen Reihenentwicklungskonstanten bestimmt werden konnten.

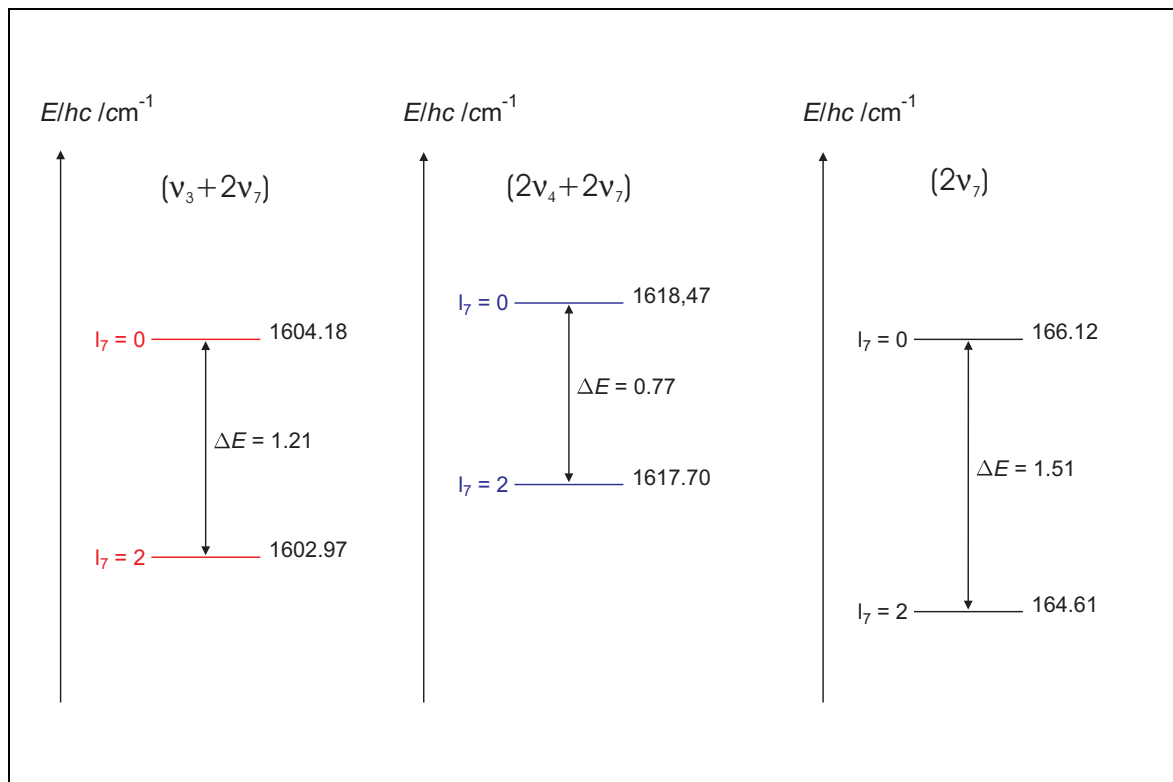
Tabelle 5.16 Sämtliche ermittelte Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Subzustände der Streckschwingungen ν_3 und ν_4 von NCCNO.

Subzustand	G_c /cm ⁻¹	B_{ps} /cm ⁻¹	D_{ps} /10 ⁻⁹ cm ⁻¹	H_{ps} /10 ⁻¹² cm ⁻¹	σ /10 ⁻⁴ cm ⁻¹
(ν_3)	1 447.463 24 (15) ^{a)}	0.076 875 1 (15) ^{a)}			5.44
($\nu_3 + \nu_7$) ^{1e}	1 528.977 657 (69)	0.077 250 739 (60)	5.402 (12)	0.010 48 (67)	4.01
($\nu_3 + \nu_7$) ^{1f}	1 528.977 864 (64)	0.077 391 269 (62)	6.123 (14)	0.016 38 (12)	3.63
($\nu_3 + 2\nu_7$) ^{0e}	1 604.178 976 (55)	0.077 697 63 (27)	-7.19 (24)	0.110 (56)	2.31
($\nu_3 + 2\nu_7$) ^{2e}	1 602.971 37 (14)	0.077 724 26 (37)	21.22 (23)	1.141 (39)	5.73
($\nu_3 + 2\nu_7$) ^{2f}	1 602.971 27 (19)	0.077 723 86 (46)	8.27 (27)	0.829 (43)	7.47
($2\nu_4$)	1 422.053 879 (51)	0.076 991 441 (52)	4.954 (11)		2.10
($2\nu_4 + \nu_7$) ^{1e}	1 513.015 995 (69)	0.077 299 48 (10)	5.782 (35)	0.053 1 (67)	3.46
($2\nu_4 + \nu_7$) ^{1f}	1 513.014 62 (10)	0.077 434 88 (17)	6.670 (75)	0.114 0 (88)	3.31
($2\nu_4 + 2\nu_7$) ^{0e}	1 618.464 45 (18)	0.077 734 11 (29)	-9.49 (11)	-0.715 0 (97)	7.09
($2\nu_4 + 2\nu_7$) ^{2e}	1 617.698 99 (11)	0.077 750 90 (45)	28.21 (46)	0.34 (12)	3.42
($2\nu_4 + 2\nu_7$) ^{2f}	1 617.698 78 (13)	0.077 750 29 (39)	8.40 (28)	0.298 (56)	4.61

a): lediglich Daten der Jet-Messungen berücksichtigt.

Obwohl die Kombinationszustände ($\nu_3 + 2\nu_7$) und ($2\nu_4 + 2\nu_7$) gestört sind, gewinnt man einen qualitativen Eindruck, welchen Einfluß die Anregung der NO- und CC-Streckschwingungen ν_3 bzw. ν_4 auf das effektive Knickschwingungspotential der niedrigliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 haben, indem man die Reihenentwicklungskonstanten der ($\nu_3 + 2\nu_7$)- und ($2\nu_4 + 2\nu_7$)-Subzustände mit den Reihenentwicklungskonstanten der unteren Subzustände vergleicht.

Wie anhand der Abbildung 5.26 zu erkennen ist, sind die NCCNO-Termwerte mit $l_7 = 0$ und

**Abbildung 5.26** Energiedifferenzen der $l_7 = 2/l_7 = 0$ -Niveaus der Schwingungszustände ($\nu_3 + 2\nu_7$), ($2\nu_4 + 2\nu_7$) und ($2\nu_7$) des NCCNO-Moleküls.

$l_7 = 2$ sowohl im Grund- als auch in den Kombinationszuständen ($\nu_3 + 2\nu_7$) und ($2\nu_4 + 2\nu_7$) im Vergleich zu einem regulär linearen Molekül invertiert, d. h. daß das $l_7 = 2$ -Niveau unterhalb des $l_7 = 0$ -Niveaus liegt. Diese Invertierung ist auf das Vorhandensein einer deutlich anharmonischen CCN-Knickschwingungs-Potentialfunktion mit großem quartischen Beitrag zurückzuführen. Weiterhin erkennt man aber auch, daß durch die Anregung der ν_3 -Schwingung sich die energetische Trennung beider Niveaus von 1.51 cm^{-1} zu 1.21 cm^{-1} verkleinert. Das bedeutet, daß mit Anregung der NO-Streckschwingung ν_3 der quartische Beitrag zum effektiven Knickschwingungspotential der ν_7 -Schwingung reduziert wird, da sich die energetische Lage der l_7 -Subzustände dem harmonischen Grenzfall nähert. Noch ausgeprägter ist dieses Verhalten bei Anregung zweier CC-Streckschwingungsquanten $2\nu_4$. Die Energiedifferenz der Niveaus verkleinert sich auf rund 0.77 cm^{-1} . Eine deutliche Näherung zum harmonischen Grenzfall tritt also ein. Durch die Anregung der NO- und CC-Streckschwingungen nimmt offensichtlich der quartische Beitrag des effektiven Potentials der CCN-Knickschwingung ab. Eine quantitative Beschreibung der Abhängigkeit der effektiven Knickschwingungspotentialfunktion einer Knickschwingung großer Amplitude in Abhängigkeit der Anregung von Streckschwingungen kleiner Amplitude findet man bei BUNKER [34]. Dort wird der Einfluß der CH- und CN-Streckschwingungen auf das effektive Potential der HCN-Knickschwingung im HCNO-Molekül beschrieben.

Im Gegensatz zum NCCNO findet man im Falle des HCNO, daß durch die Anregung der CH- und CN-Streckschwingungen die Barriere zur Linearität deutlich erhöht wird, d.h. der quarti-

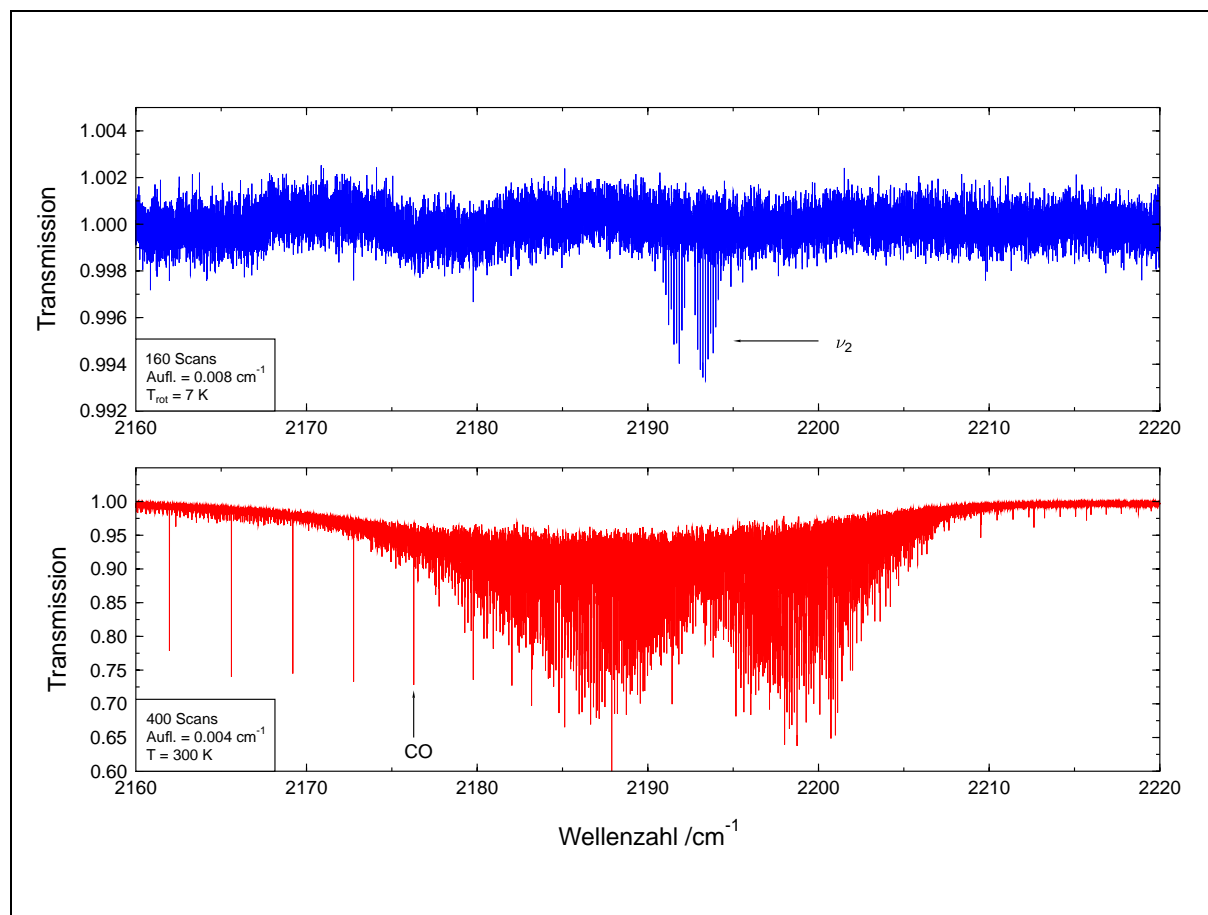


Abbildung 5.27 Ausschnitt aus dem Bandensystem der NC-Streckschwingung ν_2 . Oben: Molekularstrahlspektrum, unten: Zellenspektrum von NCCNO bei Raumtemperatur.

sche Beitrag stark zunimmt. Beträgt die Barriere zur Linearität im Grundzustand rund 11.5 cm^{-1} , so nimmt sie mit Anregung zweier CH-Streckschwingungsquanten auf rund 85.3 cm^{-1} zu. Aus dieser Betrachtung wird zudem deutlich, daß durch den Einfluß der Streckschwingungen kleiner Amplitude auf das Potential einer anharmonischen Knickschwingung großer Amplitude natürlich auch der in Gleichung (5.93) eingeführte Quasilinearitätsparameter abhängig von der Anregung der Streckschwingung sein muß. Im Falle des HCNO-Moleküls verkleinert sich γ_0 von -0.65 auf -0.43 bei Anregung zweier CH-Streckschwingungsquanten [31].

Beim NCCNO-Molekül ergibt die Anregung der NO- oder CC-Streckschwingung eine genau entgegengesetzte Tendenz. Aufgrund der durch die Resonanzen bedingten Störungen der Vibrations-Termwerte wurden explizite γ_0 -Werte nicht berechnet. Insgesamt konnten im Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 bisher rund 1 400 Rotations-Vibrations-Übergänge zugeordnet werden. Dies entspricht ungefähr 15% der insgesamt gefundenen Übergänge.

5.8 Die Bandensysteme der NC- und CN-Streckschwingungen ν_2 und ν_1

Wie bereits aus niedrig aufgelösten Infrarot-Messungen von PASINSZKI und WESTWOOD [22] bekannt war, sollte das NC-Bandensystem ν_2 nur rund ein Fünftel der Absorbanz des NO-Bandensystems ν_3 aufweisen. Es war daher sehr fraglich, ob es überhaupt möglich sei, Absorptionen in dem spektralen Bereich um $2\,190 \text{ cm}^{-1}$ durch FTIR-Messungen an NCCNO-Molekularstrahlen nachzuweisen.

In der Abbildung 5.27 ist neben einem Ausschnitt des bei Raumtemperatur erhaltenen Transmissionsspektrums des NC-Bandensystems ν_2 auch ein Ausschnitt des Molekularstrahlspektrums im gleichen spektralen Bereich von NCCNO dargestellt. Wie man sieht, sind sehr schwache Absorptionen mit einer maximalen Transmission von rund 99.3 % im Molekularstrahlsspektrum zu erkennen, die sich bis ungefähr $J'' = 10$ in P- und R-Zweig erstrecken. Informationen über *hot bands* liefert das Molekularstrahlspektrum hingegen nicht. Die Abbildung 5.28 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des ν_2 -Bandensystems. Eingezeichnet sind die durch die Molekularstrahlmessungen erhaltenen Zuordnungen im P- und R-Zweig der Fundamentalbande (ν_2) – (GS). Wie man weiterhin erkennt, ist in dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum keine klare Strukturierung im Bereich des Bandenzentrums zu erkennen. Das Zentrum der Fundamentalbande der NC-Streckschwingung ν_2 konnte aus dem Molekularstrahlspektrum zu $2\,192.462\,18\,(15) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Mit dieser Information konnten in dem bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum insgesamt rund 80 Rotations-Vibrations-Übergänge der ν_2 -Fundamentalen zugeordnet werden.

In der Abbildung 5.29 ist ein Ausschnitt des P-Zweiges des ν_2 -Bandensystems dieses Spektrums dargestellt. Eingezeichnet sind einige der getroffenen Zuordnungen. Die an die zugeordneten Linien angepaßten Reihenentwicklungskonstanten sind in der Tabelle 5.17 aufgeführt. Auffallend sind die deutlich zu großen Werte für die Zentrifugalverzerrungskonstanten D_{ps} und H_{ps} , die um ein Vielfaches größer sind als die entsprechenden Zentrifugalverzerrungskonstanten im Grundzustand. Dies läßt auf eine merkliche Störung des (ν_2)-Schwingungszustandes schließen. Der für die Störung verantwortliche Resonanzpartner konnte bisher nicht identifiziert werden. Ähnliches gilt für die Subbanden der ersten *hot band*, $(\nu_2 + \nu_7)^{1e,f} - (\nu_7)^{1e,f}$, die ebenfalls starke Störungen durch einen oder mehrere unbekannte Resonanzpartner aufweisen.

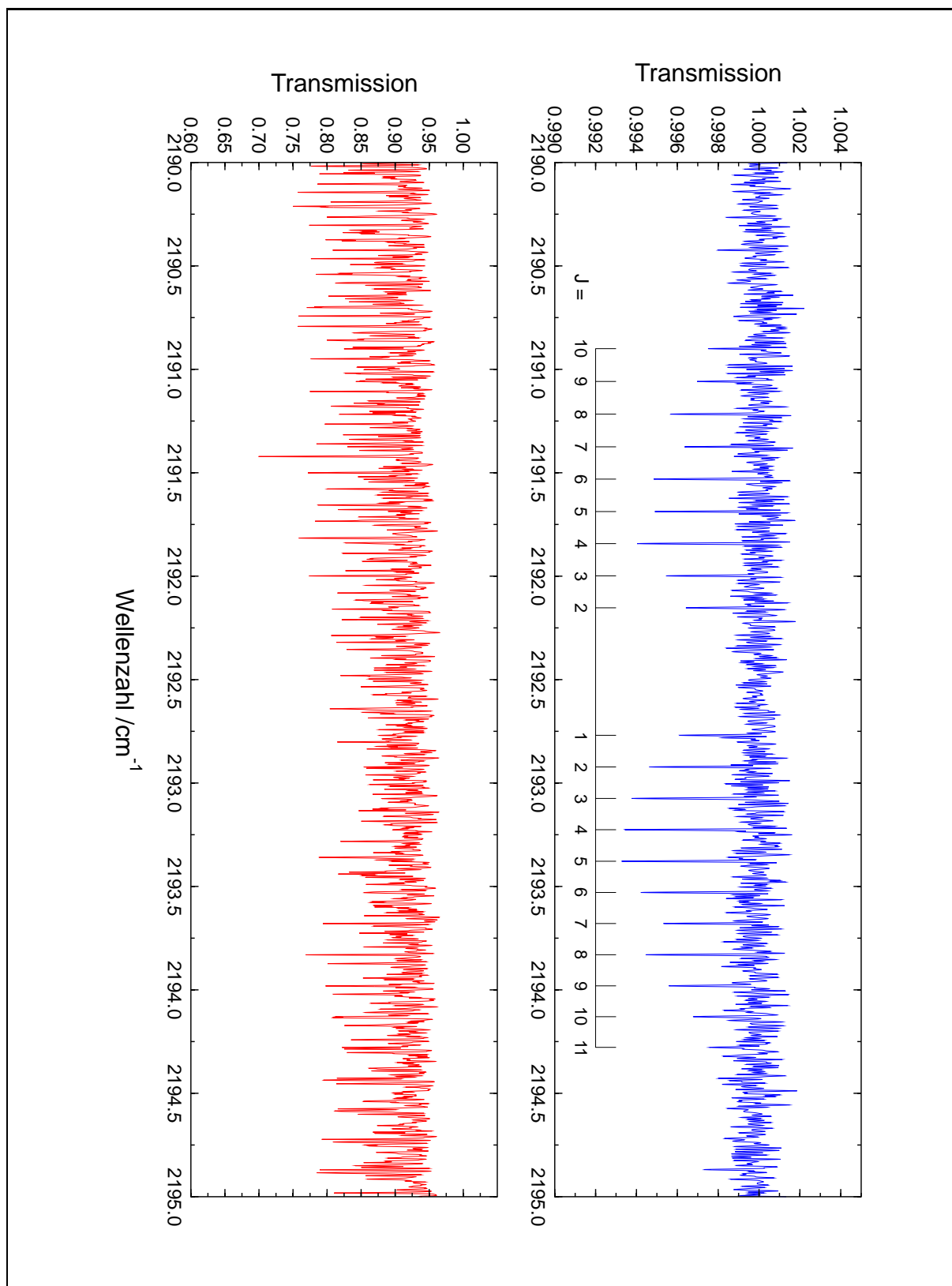


Abbildung 5.28 Vergrößerter Ausschnitt des NC-Streckschwingungensystems ν_2 . Blau gezeichnet ist das aus den Molekularstrahlungsmessungen an NCCNO gewonnene FTIR-Spektrum. Eingezeichnet ist die J -Zuordnung der Fundamentalbande (ν_2) – (GS). Instrumentelle Auflösung: 0.0080 cm^{-1} . Rot gezeichnet ist das bei Raumtemperatur erhaltene NCCNO-Spektrum im Bereich des ν_2 -Bandensystems. Instrumentelle Auflösung: 0.0030 cm^{-1} , Doppler-Verbreiterung: 0.0033 cm^{-1} .

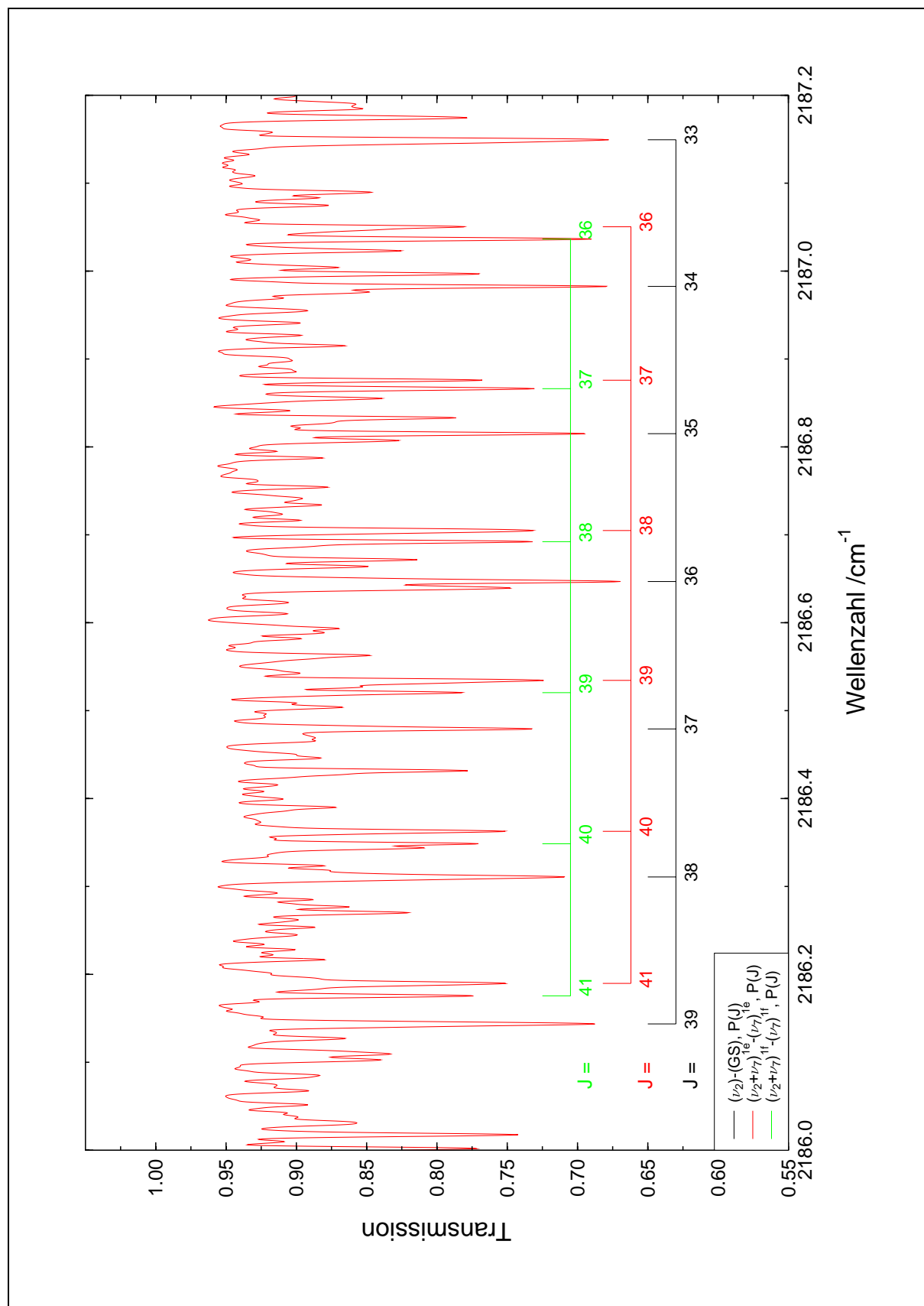


Abbildung 5.29 Ausschnitt aus dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum des ν_2 -Bandensystems von NCCNO. Die in diesem Bereich zugeordneten Rotations-Schwingungsübergänge sind eingezeichnet. Instrumentelle Auflösung: 0.0030 cm^{-1} , Doppler-Verbreiterung: 0.0033 cm^{-1} .

Überraschenderweise konnten zunächst keine Rotations-Vibrations-Übergänge der Subbanden der zweiten *hot band*, $(\nu_2 + 2\nu_7)^{0e} - (2\nu_7)^{0e}$ bzw. $(\nu_2 + 2\nu_7)^{2e,f} - (2\nu_7)^{2e,f}$, identifiziert werden. Erst das in Abbildung 5.30 dargestellte Jet-Spektrum des CN-Streckschwingungs-Bandensystem ν_1 um 2355 cm^{-1} lieferte einen entscheidenden Hinweis zur Zuordnung des $(\nu_2 + 2\nu_7)^{0e}$ -Subzustandes. Neben der CN-Fundamentalen ν_1 um 2353.64 cm^{-1} , die sich bis rund $J'' = 20$ in P- und R-Zweig erstreckt, tritt eine weitere relativ intensitätsstarke Bande im Molekularstrahlspektrum zu Tage, die im Detail in den Abbildungen 5.33 und 5.34 dargestellt ist. In Anbetracht der relativ großen Transmission dieser Bande und der Tatsache, daß in den zuvor erhaltenen Jet-Spektren keinerlei Informationen über *hot bands* enthalten war, ist es klar, daß es sich um eine durch Resonanz verstärkte Bande handeln muß. Ein weiteres Indiz für diese Vermutung ist zum einen die um rund 10 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschobene Lage dieser Bande verglichen zur ν_1 -Fundamentalen, zum anderen stimmen die für den unteren Zustand ermittelten Reihenentwicklungskonstanten sehr gut mit den von LICHAU [1] ermittelten Konstanten des Grundzustandes überein. Sowohl der Termwert dieses Schwingungszustandes von $2363.97886\text{ cm}^{-1}$ als auch das Fehlen eines Q-Zweiges in dieser Bande sprechen für die Zuordnung zu $(\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$. Der $(\nu_2 + 2\nu_7)$ -Schwingungszustand wechselwirkt offenbar über eine *Fermi*-Typ-Resonanz mit (ν_1) , wodurch die Subbande $(\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$ deutlich an Intensität gewinnt. Aufgrund der geringen Anzahl von Rotations-Vibrations-Übergängen in den Kombinationszustand $(\nu_2 + 2\nu_7)$ ist eine Betrachtung dieses Resonanzpaares nach den Modellen der reduzierten Termwerte wenig

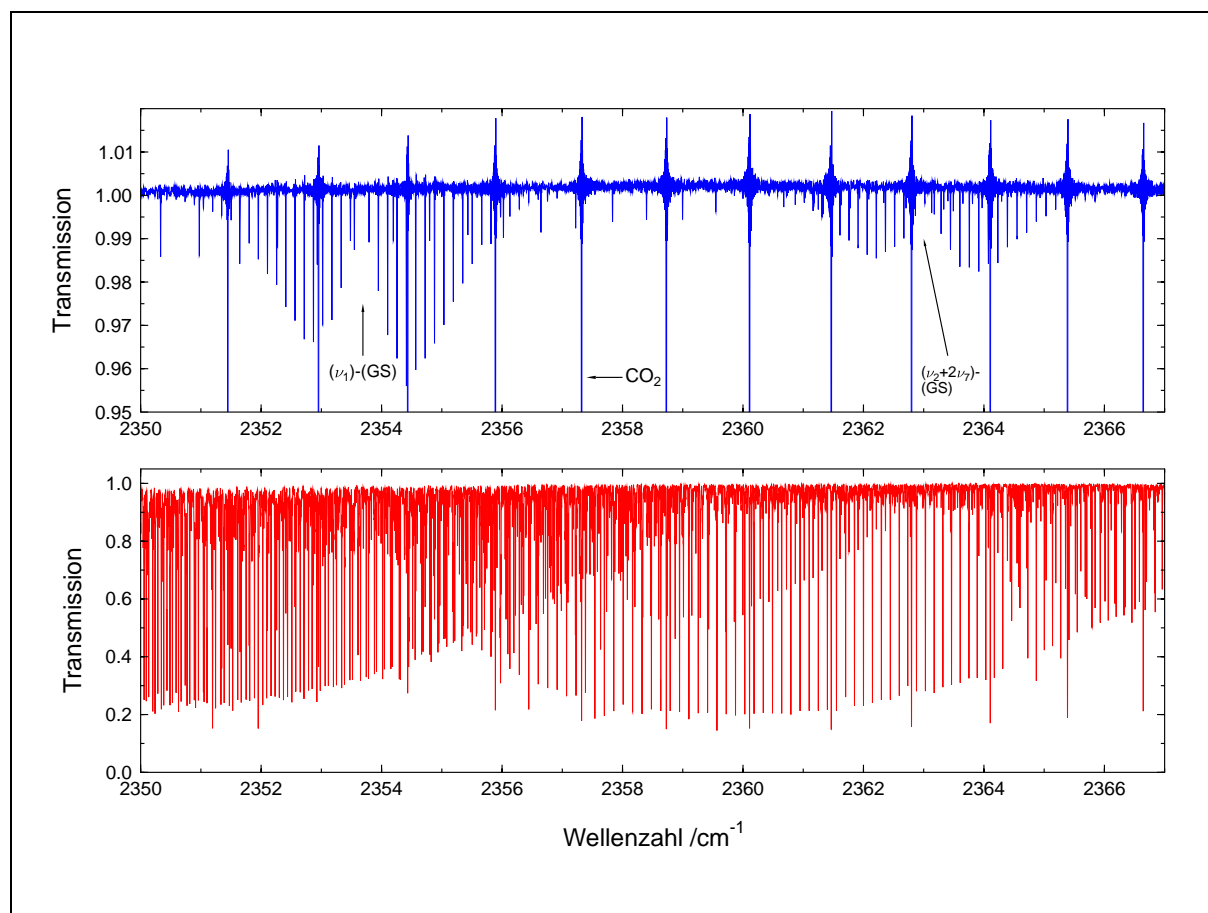


Abbildung 5.30 Ausschnitt aus dem Bandensystem der CN-Streckschwingung ν_1 . Oben: Molekularstrahlspektrum, 160 Scans, $T_{rot} = 7\text{ K}$, instrumentelle Auflösung: 0.0080 cm^{-1} . Unten: Zellspektrum von NCCNO bei Raumtemperatur, 320 Scans, instrumentelle Auflösung: 0.0030 cm^{-1} .

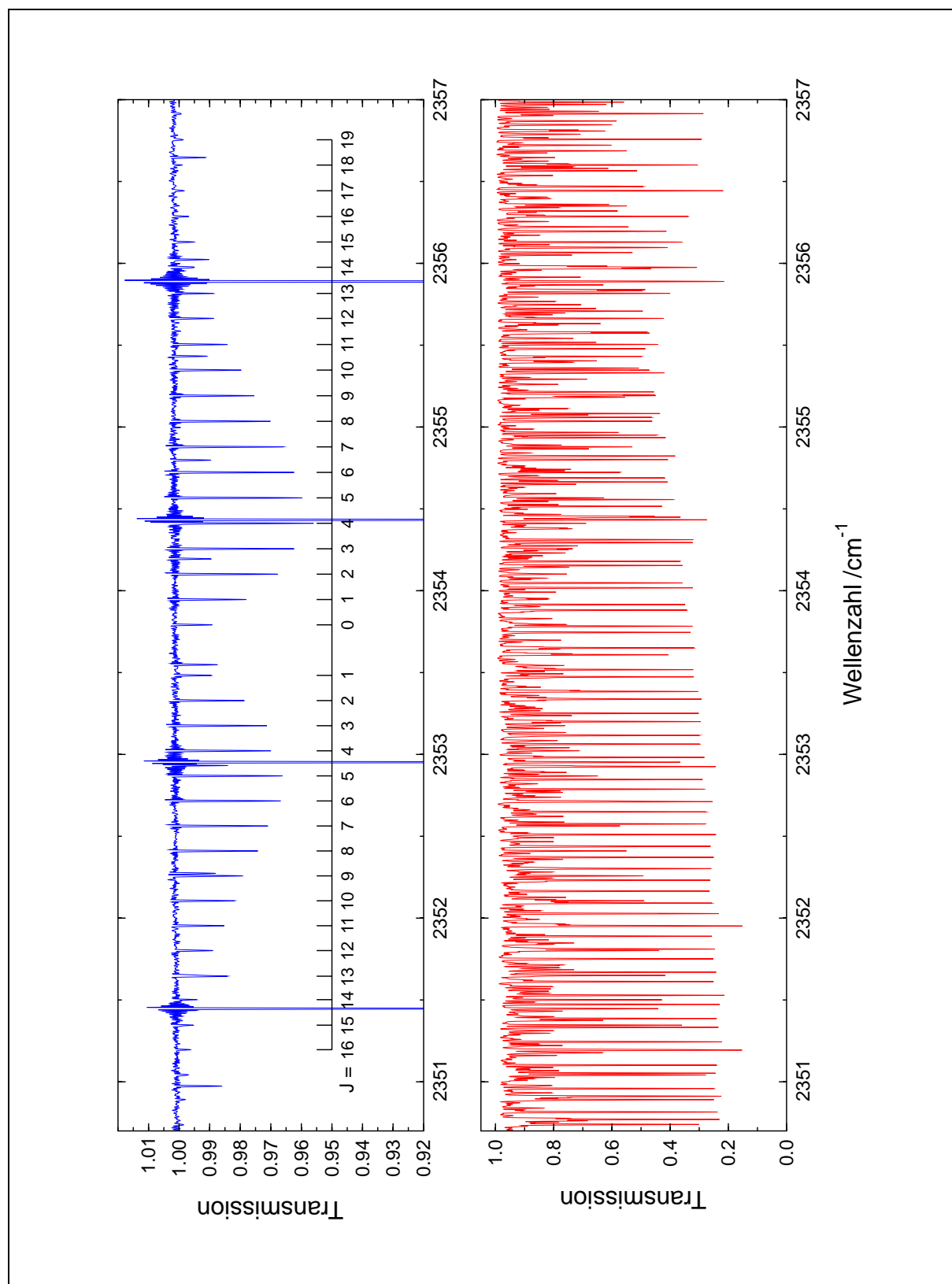


Abbildung 5.31 Ausschnitt aus der Fundamentalbande der CN-Streckschwing ν_1 von NCCNO. Blau abgebildet ist das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Eingezeichnet sind die in diesem Bereich zugeordneten Rotations-Vibrationsübergänge der Fundamentalbande (ν_1) - (GS). Darunter ist das in diesem Bereich bei Raumtemperatur erhaltene Spektrum von NCCNO dargestellt.

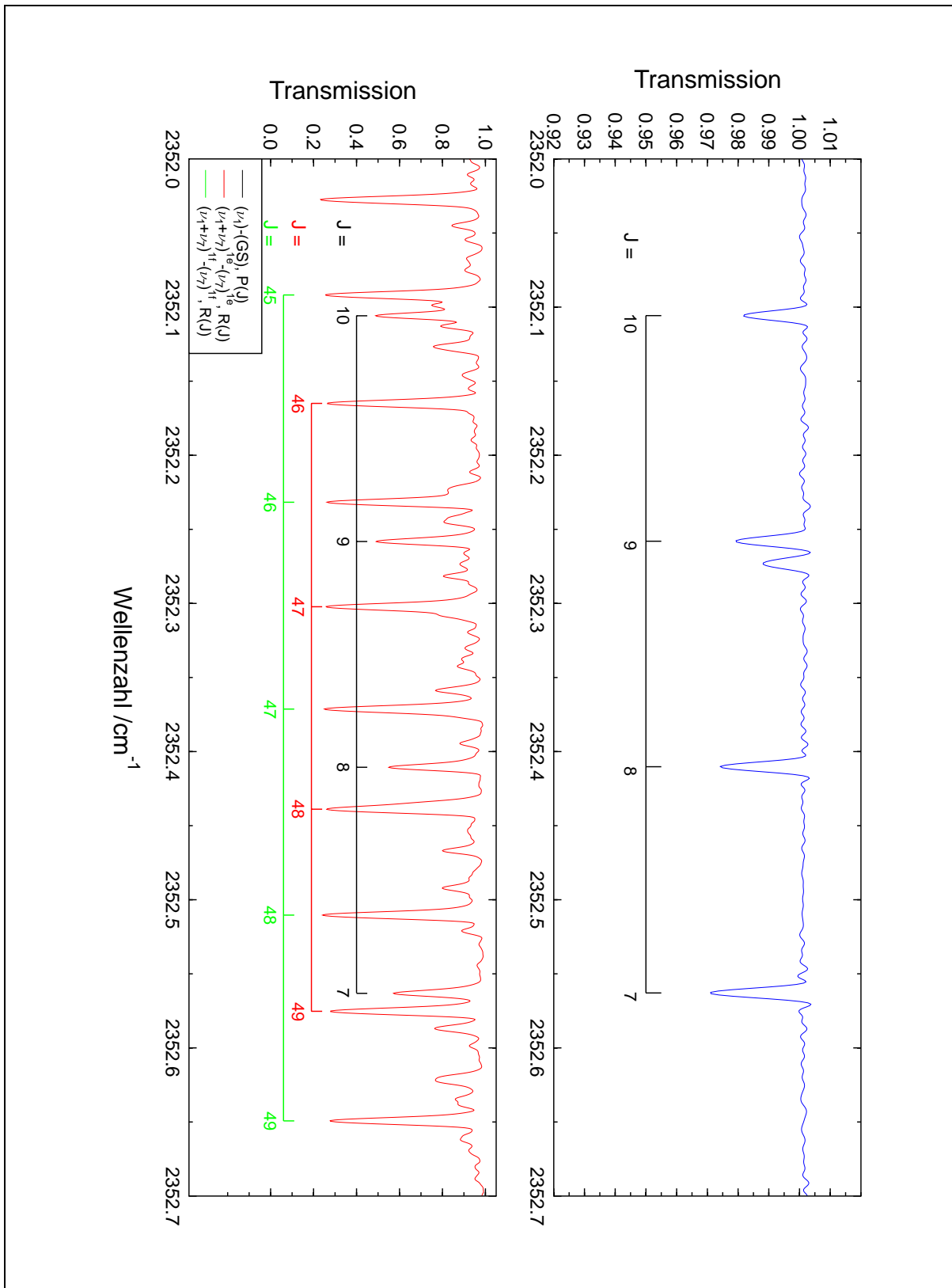


Abbildung 5.32 Ausschnitt aus dem P-Zweig der CN-Streckschwingungsbande ν_1 von NCCNO. Blau abgebildet ist das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Eingezeichnet sind die in diesem Bereich zugeordneten Rotations-Vibrationsübergänge der Fundamentalbande $(\nu_1) - (GS)$. Instrumentelle Auflösung: 0.0080 cm^{-1} . Darunter ist das bei Raumtemperatur in diesem Bereich erhaltene Spektrum von NCCNO dargestellt. Instrumentelle Auflösung: 0.0030 cm^{-1} , Doppler-Verbreiterung: 0.0033 cm^{-1} . Eingezeichnet sind die zugeordneten Übergänge $P(J)$ von $(\nu_1) - (GS)$, $R(J)$ von $(\nu_1 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$ und $(\nu_1 + \nu_7)^{1f} - (\nu_7)^{1f}$.

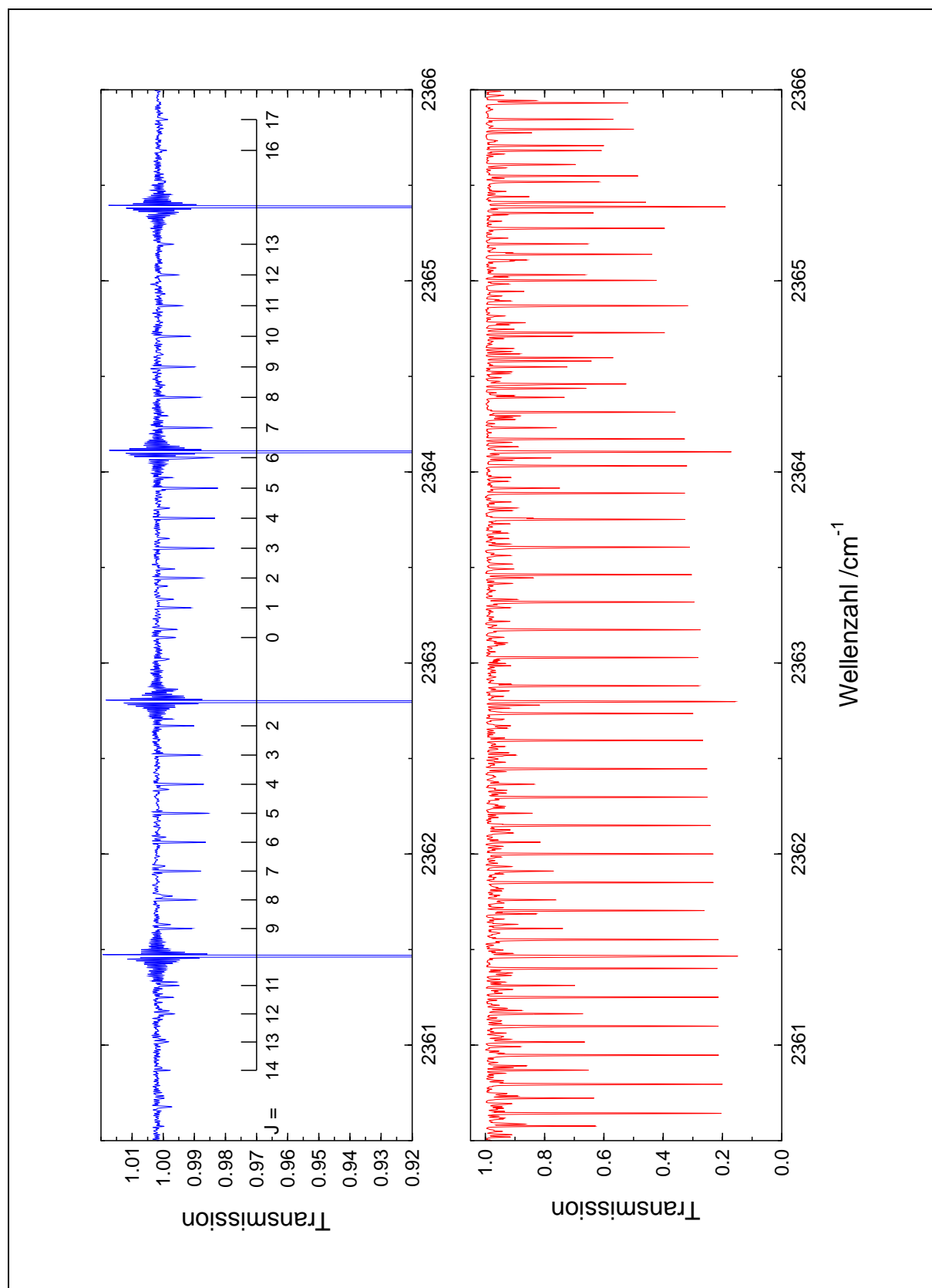


Abbildung 5.33 Übersicht über die Bande $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$ von NCCNO. Blau dargestellt ist das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Eingezeichnet sind die in diesem Bereich zugeordneten Rotations-Vibrationsübergänge des durch *Fermi*-Typ-Resonanz verstärkten Obertons $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$. Darunter ist das in diesem Bereich bei Raumtemperatur erhaltene Spektrum abgebildet.

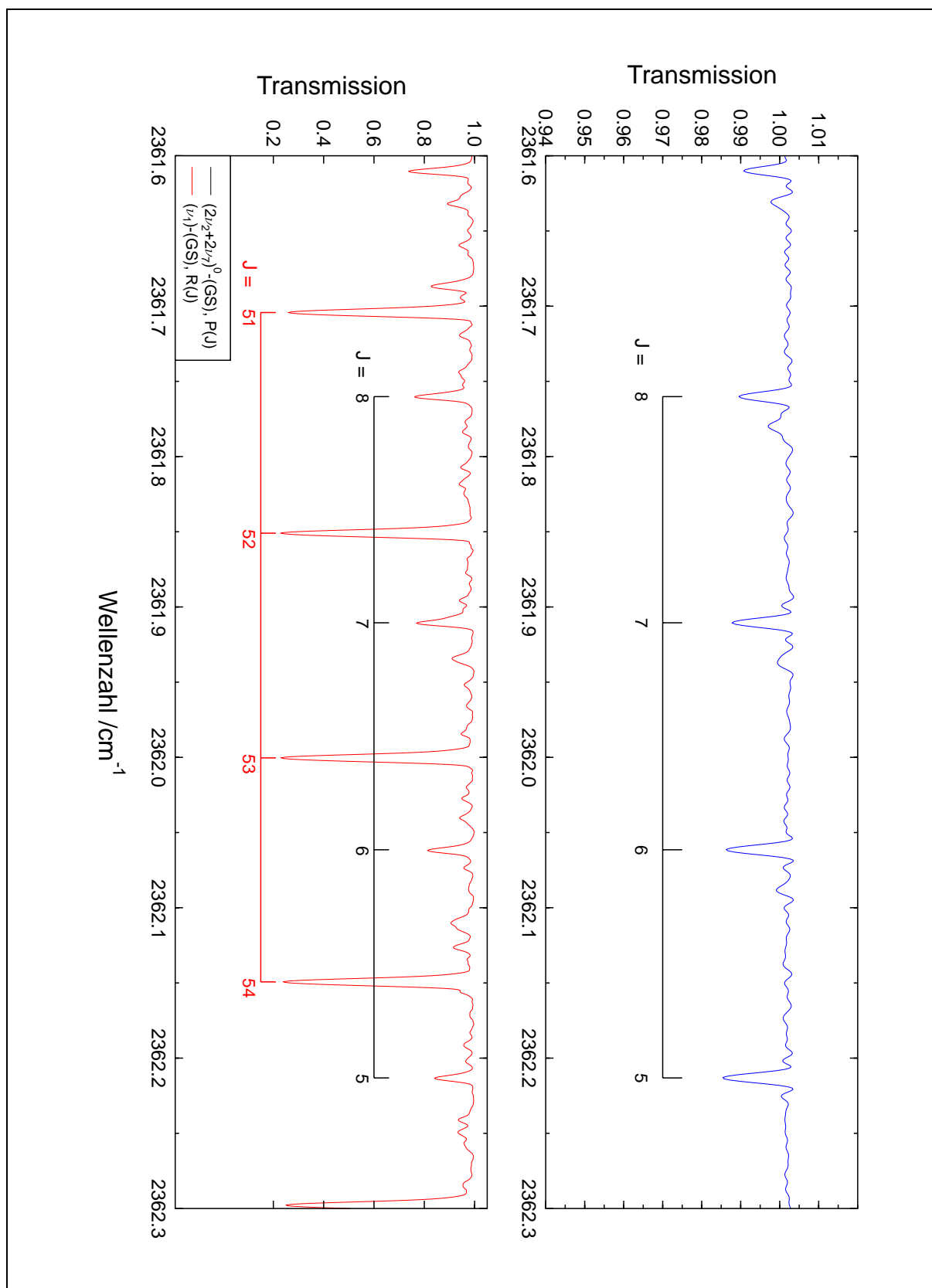


Abbildung 5.34 Ausschnitt des P-Zweiges der Bande $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$ von NCCNO. Die obere Abbildung zeigt das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls zwischen 2361.6 und 2362.3 cm^{-1} . Schwarz eingezeichnet sind die Übergänge $P(J)$ von $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$. Die untere Abbildung zeigt das Raumtemperatur-Spektrum in diesem Bereich. Schwarz markiert sind die Übergänge $P(J)$ von $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$, rot gekennzeichnet sind die Übergänge $R(J)$ von $(\nu_1) - (GS)$.

Tabelle 5.17 Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Subzustände der Streckschwingungen ν_1 und ν_2 von NCCNO.

Sub- zustand	G_c /cm ⁻¹	B_{ps} /cm ⁻¹	D_{ps} /10 ⁻⁹ cm ⁻¹	H_{ps} /10 ⁻¹² cm ⁻¹	L_{ps} /10 ⁻¹⁵ cm ⁻¹	σ /10 ⁻⁴ cm ⁻¹
(ν_1)	2 353.638 16 (13)	0.077 189 89 (62)	5.172 (73)	7.77 (30)	-7.20 (32)	4.90
($\nu_1 + \nu_7$) ^{1e}	2 425.807 94 (10)	0.077 277 99 (29)	9.74 (19)	0.295 (33)		4.45
($\nu_1 + \nu_7$) ^{1f}	2 425.807 91 (15)	0.077 449 58 (40)	12.69 (27)	0.626 (50)		5.49
($\nu_1 + 2\nu_7$) ^{0e}	2 505.194 595 (78)	0.077 718 703 (73)	-1.110 (13)			3.70
($\nu_1 + 2\nu_7$) ^{2e}	2 502.766 89 (22)	0.077 767 88 (54)	18.26 (28)	0.772 (41)		7.86
($\nu_1 + 2\nu_7$) ^{2f}	2 502.767 41 (25)	0.077 766 95 (62)	8.85 (35)	0.486 (54)		8.97
(ν_2)	2 192.462 07 (11)	0.076 873 81 (77)	15.8 (12)	10.09 (54)		4.79
($\nu_2 + \nu_7$) ^{1e}	2 273.416 46 (92)	0.077 237 1 (11)	10.88 (43)	0.616 (50)		5.07
($\nu_2 + \nu_7$) ^{1f}	2 273.419 1 (10)	0.077 378 5 (13)	11.77 (53)	0.738 (65)		4.50
($\nu_2 + 2\nu_7$) ^{0e}	2 362.979 331 (82)	0.077 341 2 (14)	-52.3 (59)	-70.1 (86)	50.0 (40)	2.54

aussagekräftig. Ein Vergleich der Abbildungen 5.31 bis 5.34 verdeutlicht, daß die Liniendichte, d. h. die Anzahl der Linien pro cm⁻¹, ab rund 2350 cm⁻¹ doch deutlich zurückgeht, was man schon anhand der Abbildung 5.5 erahnen kann.

Die CN-Fundamentalbande ν_1 konnte wie bereits erwähnt ebenfalls anhand des Molekularstrahl-spektrums relativ einfach zugeordnet werden. Die Abbildungen 5.31 und 5.32 zeigen aber auch, daß aufgrund des sehr guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum, ebenfalls Rotations-Vibrations-Übergänge bei sehr niedrigen J -Werten zu sehen sind. So kann man sowohl im P- wie auch im R-Zweig die Übergänge P(2) und R(1) von (ν_1) – (GS) erkennen. Ebenfalls mißlang der Versuch, effektive spektroskopische Konstanten nach YAMADA, BIRSS und ALIEV [9] an die erhaltenen Übergänge anzupassen. Der Fit ergab physikalisch nicht sinnvolle Werte für die Zentrifugalverzerrungskonstanten beider Kombinationszustände, so daß wiederum Reihenentwicklungskonstanten angepaßt werden mußten. Offensichtlich wird dieses Resonanzpaar durch weitere unbekannte Resonanzpartner gestört. Die Werte der angepaßten Konstanten sind in der Tabelle 5.17 aufgeführt.

Auch die weiteren Kombinations-Zustände der CN-Streckschwingung, ($\nu_1 + \nu_7$) und ($\nu_1 + 2\nu_7$), weisen erhebliche Störungen durch unbekannte Resonanzpartner auf. Es wurden wiederum Reihenentwicklungskonstante für die dazugehörigen Subzustände ermittelt. Ein Vergleich der Reihenentwicklungskonstanten der ν_1 - und ν_2 -Kombinationszustände zeigt, daß beide Streckschwingungen einen unterschiedlichen Einfluß auf das Knickschwingungspotential der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 besitzen. Die NC-Streckschwingung ν_2 hat offensichtlich kaum einen Einfluß, da sich die Termwerte des ν_2 -Systems einigermaßen zufriedenstellend durch Addition der entsprechenden ν_7 -Termwerte reproduzieren lassen. Wie anhand der Abbildung 5.35 zu erkennen ist, nimmt die Energiedifferenz der l_7 -Subzustände von 1.51 cm⁻¹ im unteren Zustand auf 2.43 cm⁻¹ im oberen Kombinationszustand zu. Offensichtlich führt eine Anregung der CN-Streckschwingung ν_1 zu einem anharmonischeren ν_7 -Knickschwingungspotential.

Das Vorhandensein der relativ intensitätsstarken CN-Streckschwingungs-Übergänge spiegelt sich in dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum durch zahlreiche Oberton-Übergänge $\{\nu_1 + (n + 1)\nu_7\} - (n\nu_7)$ in die Kombinationszustände $\{\nu_1 + (n + 1)\nu_7\}$ wider. So existiert in diesem Spektrum zwischen 2400 cm⁻¹ und 2435 cm⁻¹ eine Reihe von sehr schwachen Banden, die prominente Q-Zweige aufweisen. In der Abbildung 5.36 sind diese dargestellt. Es handelt sich um Oberton-Übergänge mit $\Delta\nu_1 = \Delta\nu_7 = 1, \Delta l = \pm 1$. In der Tabelle 5.18 sind die bisher ermittelten Bandenzentren dieser Übergänge den entsprechenden Bandenzentren der reinen

Tabelle 5.18 Zentren der zugeordneten ν_1 -Subbanden im Vergleich zu den von LICHAU [1] ermittelten ν_7 -Subbandenzentren von NCCNO.

Subbande	Zentrum	Subbande	Zentrum
$(\nu_1 + \nu_7)^{1e} - (GS)$	$2\,425.808\text{ cm}^{-1}$	$(\nu_7)^{1e,f} - (GS)$	80.445 cm^{-1}
$(\nu_1 + 2\nu_7)^{0e} - (\nu_7)^{1e,f}$	$2\,424.671\text{ cm}^{-1}$	$(2\nu_7)^{0e} - (\nu_7)^{1e}$	85.670 cm^{-1}
$(\nu_1 + 2\nu_7)^{2e} - (\nu_1)^{1e}$	$2\,422.243\text{ cm}^{-1}$	$(2\nu_7)^{2e} - (\nu_1)^{1e}$	83.845 cm^{-1}
$(\nu_1 + 2\nu_7)^{2f} - (\nu_1)^{1f}$		$(2\nu_7)^{2f} - (\nu_7)^{1f}$	
		$(3\nu_7)^{1e} - (2\nu_7)^{0e}$	87.840 cm^{-1}
		$(3\nu_7)^{3e} - (2\nu_7)^{2e}$	86.805 cm^{-1}
		$(3\nu_7)^{3f} - (2\nu_7)^{2f}$	

ν_7 -Übergänge [1] gegenüber gestellt. Auffallend ist der entgegengesetzte Verlauf der Termwerte. Während bei den reinen ν_7 -Übergängen das Bandenzentrum der $(2\nu_7)^{0e} - (\nu_7)^{1e,f}$ -Subbanden mit $+5.12\text{ cm}^{-1}$ deutlich oberhalb der $(\nu_7)^{1e,f} - (GS)$ -Subbanden liegt, kehrt sich dieser Verlauf bei den im Rahmen dieser Arbeit zugeordneten Übergängen $(\nu_1 + 2\nu_7)^{0e} - (\nu_7)^{1e,f}$ um. Verantwortlich hierfür ist zum einen die Störung der Schwingungszustände durch Resonanzen, zum anderen der Einfluß der Streckschwingung auf das ν_7 -Knickschwingungspotential.

In dem in der Abbildung 5.36 dargestellten Spektrum treten weitere Q-Zweige im Bereich von $2\,405$ bis $2\,420\text{ cm}^{-1}$ hervor, die von weiteren Oberton-Übergängen herrühren und aus zeitlichen Gründen noch nicht analysiert werden konnten.

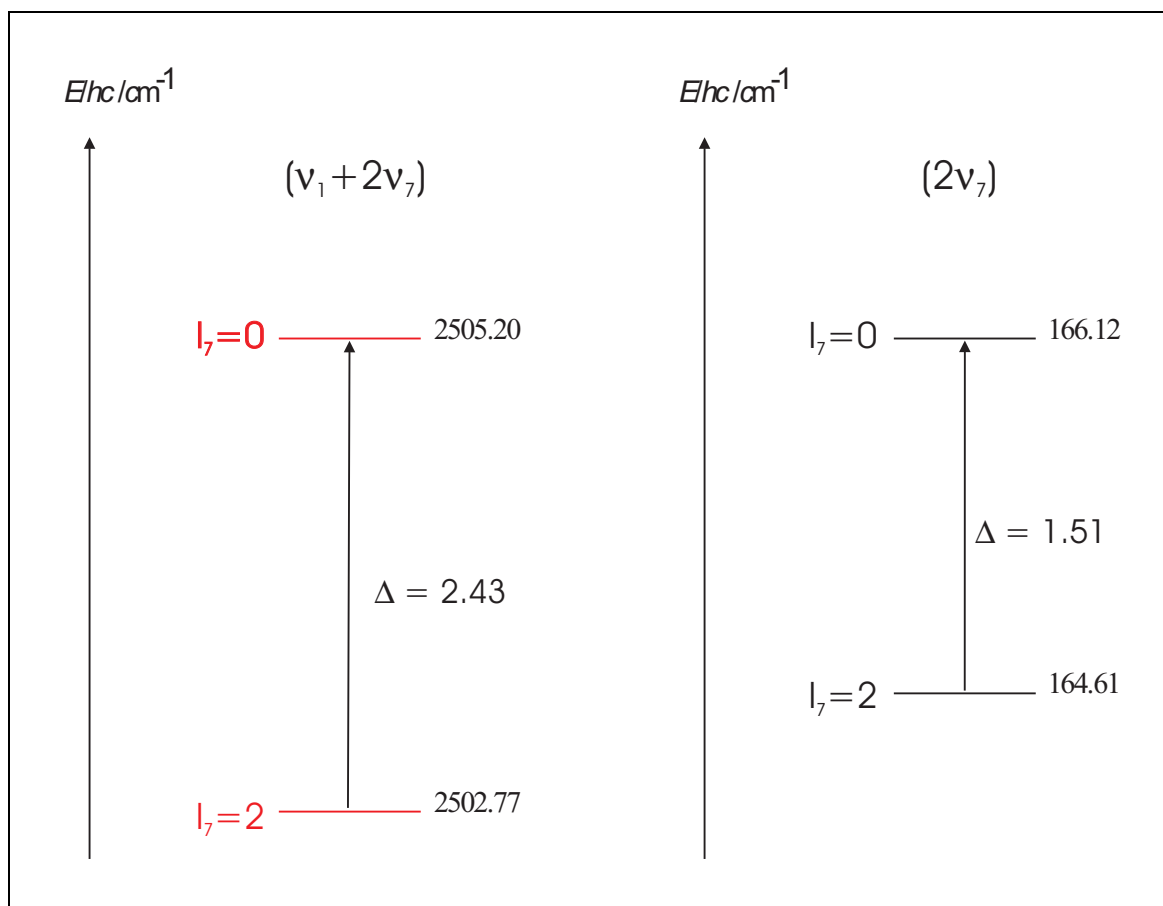


Abbildung 5.35 Energiedifferenzen der $l_7 = 2/l_7 = 0$ -Niveaus der Schwingungszustände $(\nu_1 + 2\nu_7)$ und $(2\nu_7)$ des NCCNO-Moleküls.

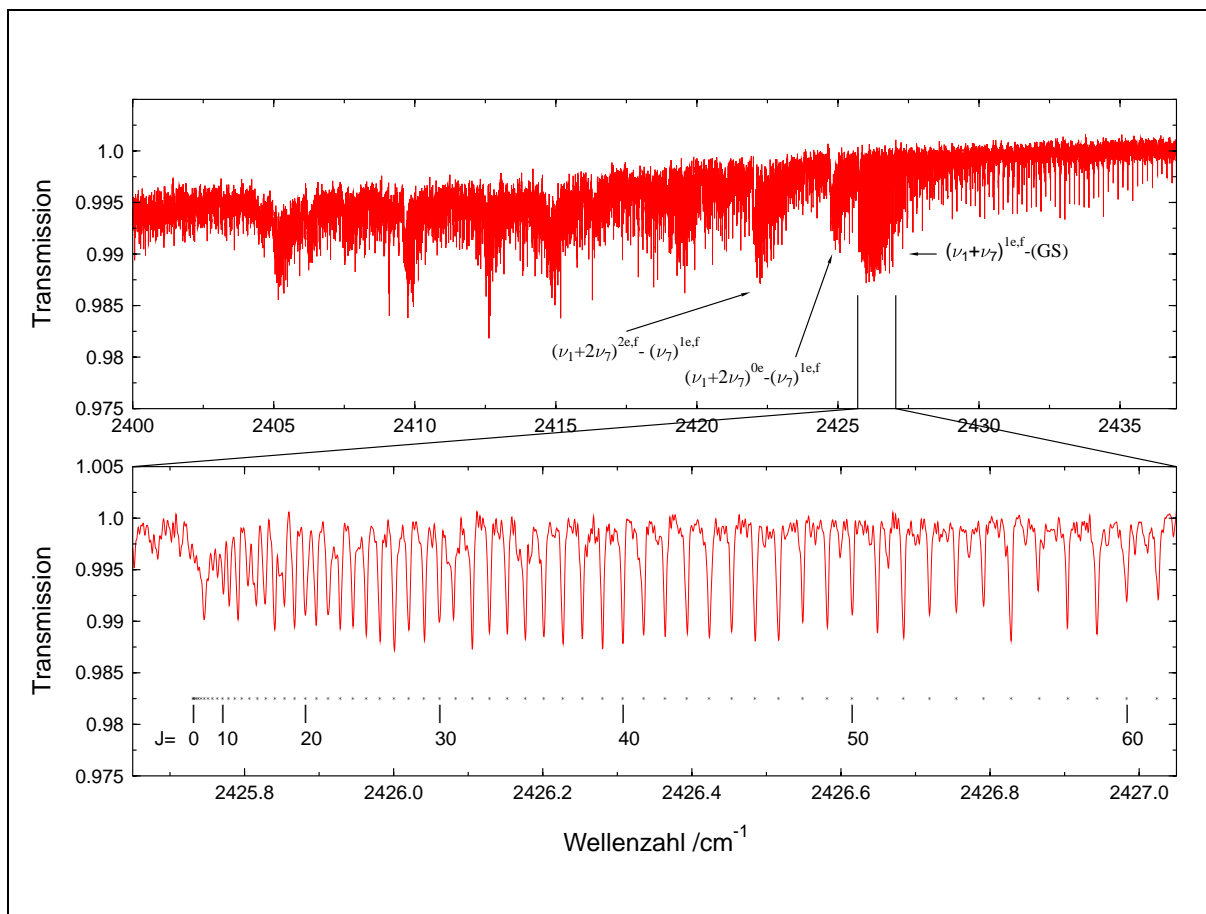


Abbildung 5.36 Ausschnitt aus dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum von NCCNO. Abgebildet sind die Banden der Oberton-Übergänge $\{\nu_1 + (n+1)\nu_7\} - (n\nu_7)$ mit $\Delta l_7 = \pm 1$ von NCCNO.

5.9 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das MIR-Spektrum von NCCNO zwischen 1400 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} mittels hochauflösender FTIR-Spektroskopie aufgenommen. Die erstmalige spektroskopische Charakterisierung eines Molekülstrahles des semi-stabilen Cyanofulminats erlaubte die Zuordnung der Fundamentalübergänge der CN-Streckschwingung ν_1 , der NC-Streckschwingung ν_2 und der NO-Streckschwingung ν_3 und komplettiert das bis dato gewonnene Bild über die Normalschwingungen des NCCNO-Moleküls, welche zusammenfassend in der Abbildung 5.37 dargestellt sind. Rotations-Vibrations-Übergänge in Kombinationszustände dieser Streckschwingungen mit der einfach und zweifach angeregten CCN-Knickschwingung ν_7 konnten ebenfalls zugeordnet werden. Weiterhin konnte die Störung dieser Schwingungszustände durch *Fermi*-Typ-Resonanzen mit den Kombinationszuständen $(2\nu_4 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + 2\nu_7)$ aufgezeigt werden und für das Resonanzpaar $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ effektive spektroskopische Konstanten nach YAMADA, BIRSS und ALIEV [9] angepaßt werden. Das dabei ermittelte *Fermi*-Typ Matrixelement wurde zu $7.003(82)\text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Aufgrund der hohen Zustandsdichte zwischen 1400 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} , in diesem Termwerte-Bereich existieren rund 2900 Zustände, sind praktisch sämtliche Schwingungszustände mehr oder weniger stark durch verschiedene Resonanzpartner gestört, so daß für die Subzustände Reihenentwicklungskonstanten angepaßt wurden. Die zugeordneten Linien samt den Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Linienpositionen befinden sich im Anhang D.

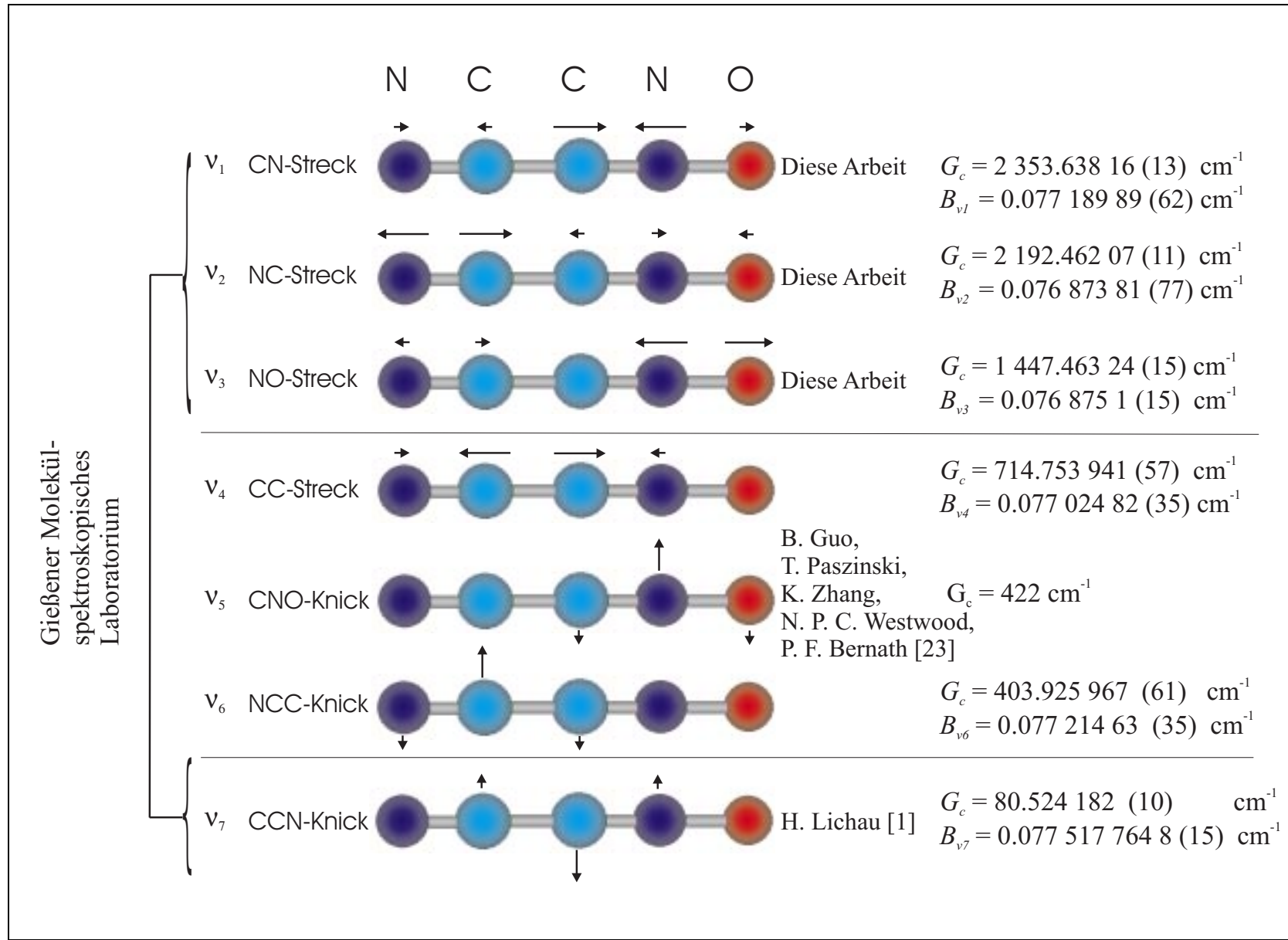


Abbildung 5.37 Die Normalschwingungen des NCCNO-Moleküls zusammen mit den G_c -Werten und den dazugehörigen Rotationskonstanten .

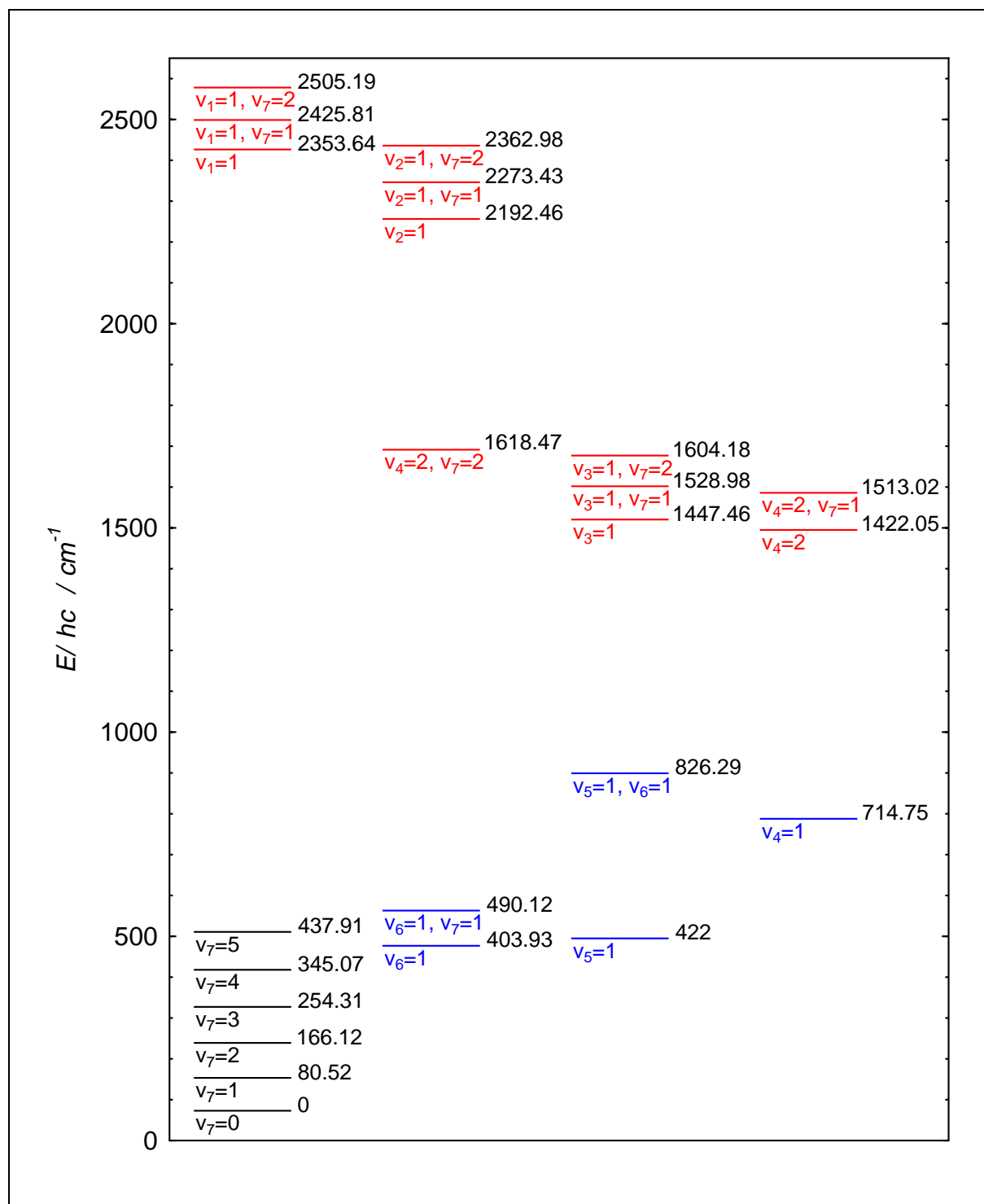


Abbildung 5.38 Das zur Zeit bekannte Vibrationstermschema des NCCNO-Moleküls. Schwarz gezeichnet sind die von LICHAU [1], blau die von GUO *et al.* [23] ermittelten Schwingungszustände. Rot dargestellt sind die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Schwingungszustände von NCCNO.

In der Abbildung 5.38 ist abschließend das bis zum jetzigen Zeitpunkt bekannte Vibrationstermschema des NCCNO-Moleküls dargestellt. Schwarz dargestellt sind die von LICHAU [1] ermittelten Vibrationsniveaus, blau die von GUO *et al.* [23] und rot die im Rahmen dieser Arbeit analysierten, insgesamt 12 Vibrationsniveaus. Rund 2 500 Rotations-Vibrations-Übergänge konnten

bisher zugeordnet werden; dies entspricht ungefähr 10% der insgesamt gefundenen Übergänge.

Die Analyse weiterer Oberton-Übergänge $\{\nu_1 + (n + 1)\nu_7\} - (n\nu_7)$, mit $\Delta l_7 = \pm 1$, die im Bereich zwischen 2400 und 2430 cm^{-1} liegen und intensive Q-Zweige aufweisen, ermöglicht unter Umständen die Zuordnung und Charakterisierung höherer $\{\nu_1 + (n + 1)\nu_7\}$ -Kombinationszustände. Denkbar wären beispielsweise neue Messungen in der 3 m-Absorptionszelle des Gießener Labors mit wesentlich höherem Druck-Weglänge-Produkt.

Nichtsdestotrotz wird es bei zukünftigen Arbeiten unerlässlich sein, einerseits Spektren der Resonanzpartner der verschiedenen Streckschwingungszustände und Streckschwingungs-Kombinationszustände zu erhalten, um die komplizierten Resonanzsystem analysieren zu können. Erforderlich wären somit zunächst neue FTIR-Messungen im Bereich zwischen 400 und 1000 cm^{-1} . Andererseits werden wiederum nur aufwendigere theoretische Verfahren physikalisch interpretierbare Ergebnisse der komplizierten Wechselwirkungsverhältnisse liefern.

5.10 Literaturverzeichnis

- [1] H. LICHAU, **Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von kovalenten Fulminaten und Heterokumulenen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).
- [2] P. JENSEN, **Theoretische Chemie IV - Theoretische Spektroskopie**, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal (1995).
- [3] W. GORDY AND R. L. COOK, **Microwave Molecular Spectra**, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [4] D. PAPOUŠEK AND M. R. ALIEV, **Molecular Vibrational/Rotational Spectra**, Academia, Prague (1982).
- [5] I. MILLS, T. CVITÁS, K. HOMANN, N. KALLAY, K. KUCHITSU, **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.
- [6] J. K. G. WATSON, **The Vibration-Rotation Hamiltonian of Linear Molecules**, *Mol. Phys.* **19**, 465–487 (1970).
- [7] M. GOLDSMITH, G. AMAT, AND H. H. NIELSEN, **Higher Order Rotations-Vibration Energies of Polyatomic Molecules**, *J. Chem. Phys.* **24**, 1178–1182 (1956).
- [8] T. OKA, **Vibration-Rotation Interaction in Symmetric-Top Molecules and the Splitting between A_1 and A_2 Levels**, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410–5426 (1967).
- [9] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS, AND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).
- [10] E. FERMI, **Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds**, *Z. Physik* **71**, 250–259 (1931).
- [11] H. H. NIELSEN, **The Vibration-Rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-Red**, Seiten 173–313 in S. FLÜGGE, **Handbuch der Physik**, Band XXXVII/1, Springer-Verlag, Berlin (1959).
- [12] J. M. BROWN, J. T. HOUGEN, K. -P. HUBER, J. W. C. JOHNS, I. KOPP, H. LEFEBVRE-BRION, A. J. MERER, D. A. RAMSAY, J. ROSTAS, AND R. N. ZARE, **The Labeling of Parity Doublet Levels in Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500–503 (1975).
- [13] P. JENSEN, **Ab Initio Molekülorbitaltheorie**, 5. Auflage, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1993).
- [14] A. D. BECKE, **Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behaviour**, *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).

- [15] C. LEE, W. YANG, AND R. G. PARR, **Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density**, *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
- [16] G. E. SCUSERIA AND T. J. LEE, **Comparison of Coupled-Cluster Methods which include the Effects of Connected Triple Excitations**, *J. Chem. Phys.* **93**, 5851–5855 (1990).
- [17] T. H. DUNNING (JR.), **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen**, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989).
- [18] C. GRUNDMANN AND H. D. FROMMELD, **Nitrile Oxides. VIII. Cyanogen-N-Oxide**, *J. Org. Chem.* **31**, 4235–4237 (1966).
- [19] M. CHRISTL AND R. HUISGEN, **Alte und neue Cycloadditionen der Nitriloxide**, *Tetrahedron Lett.* **50**, 5209–5213 (1968).
- [20] G. MAIER AND J. H. TELES, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).
- [21] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-Phase generation and Spectroscopy of the Unstable NCCNO Molecule**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1901–1902 (1995).
- [22] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Ground, Excited, and Ionic States of the NCCNO Molecule: A HeI Photoelectron, Infrared, Ultraviolet, and *ab initio* Investigation**, *J. Phys. Chem.* **100**, 16856–16863 (1996).
- [23] B. GUO, T. PASINSZKI, N. P. C. WESTWOOD, K. ZHANG, AND P. F. BERNATH, **High Resolution Infrared Spectroscopy of Cyanogen N-Oxide, NCCNO**, *J. Chem. Phys.* **105**, 4457–4460 (1996).
- [24] T. BRUPBACHER, R. K. BOHN, W. JÄGER, M. C. L. GERRY, T. PASINSZKI, AND N. P. C. WESTWOOD, **Microwave Spectrum and Geometry of Cyanogen N-Oxide, NCCNO**, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 316–322 (1997).
- [25] K. YAMADA AND M. WINNEWISSE, **A Parameter to Quantify Molecular Quasilinearity**, *Z. Naturforsch.* **31a**, 139–144 (1976).
- [26] C. O. PARKER, W. D. EMMONS, H. A. ROLEWICZ, AND K. S. MCCALLUM, **Chemistry of Dinitroacetonitrile I. Preparation and Properties of Dinitroacetonitrile and its Salts**, *Tetrahedron* **17**, 79–87 (1962).
- [27] A. G. MAKI AND J. S. WELLS, **Wavenumber Calibration Tables from Heterodyne Frequency Measurements**, Band 821 der *NIST Special Publications*, United States Department of Commerce, Washington D.C. (1991).
- [28] G. CH. MELLAU, **persönliche Mitteilung**, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).
- [29] F. STROH, **Cyanisocyan, CNCN: Identifikation und Charakterisierung einer neuen Spezies mittels hochauflösender Mikrowellen- und Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1991).
- [30] F. W. LOOMIS AND R. W. WOOD, **The Rotational Structure of the Blue-Green Bands of Na–2**, *Phys. Rev.* **32**, 223–236 (1928).
- [31] S. ALBERT, **Netzwerke von Resonanzsystemen in den Spektren eines quasilinearen Moleküls**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1995).
- [32] J. K. HOLLAND, D. LAWRENCE, AND I. MILLS, **Perturbations in the Infrared Spectrum of Monofluoroacetylene, and Their Relationship to Intramolecular Vibrational Energy Redistribution**, *J. Mol. Spectrosc.* **151**, 369–377 (1992).
- [33] M. JUNG, **persönliche Mitteilung**, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).

- [34] P. R. BUNKER, B. M. LANDSBERG, AND B. P. WINNEWISSER, **HCNO as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 9–25 (1979).

Kapitel 6

ROTATIONS-VIBRATIONS- SPEKTROSKOPIE AM OXETAN-MOLEKÜL

Beim Oxetan-Molekül ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) handelt es sich um eine viergliedrige, gesättigte Ringverbindung, die eine gewinkelte Ringkonformation bezüglich der Ringebene annehmen kann. Die Knickbewegung aus dieser Ebene heraus bezeichnet man als Ring-Puckering-Schwingung. Diese gehört, vergleichbar mit energetisch tiefliegenden Knickbewegungen vieler Kettenmoleküle, zu den Schwingungsbewegungen mit großer Amplitude, den sogenannten *large amplitude motions*. Da die Puckering-Schwingung des Oxetans im FIR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt–KUNZMANN [1] konnte den Termwert des ersten und zweiten angeregten Zustandes der Puckering-Schwingung zu $52.920\,318\,(20)\text{ cm}^{-1}$ bzw. $142.579\,818\,(24)\text{ cm}^{-1}$ bestimmen–ist in Analogie zum NCCNO-Molekül eine sehr große Dichte an Energieniveaus und damit an Absorptionslinien im mittleren Infrarot zu erwarten.

Der CH-Streckschwingungsbereich um $3\,000\text{ cm}^{-1}$ sollte somit eine Vielzahl von Rotations-Schwingungs-Übergängen aus dem Grundzustand und aus angeregten Zuständen der Puckering-

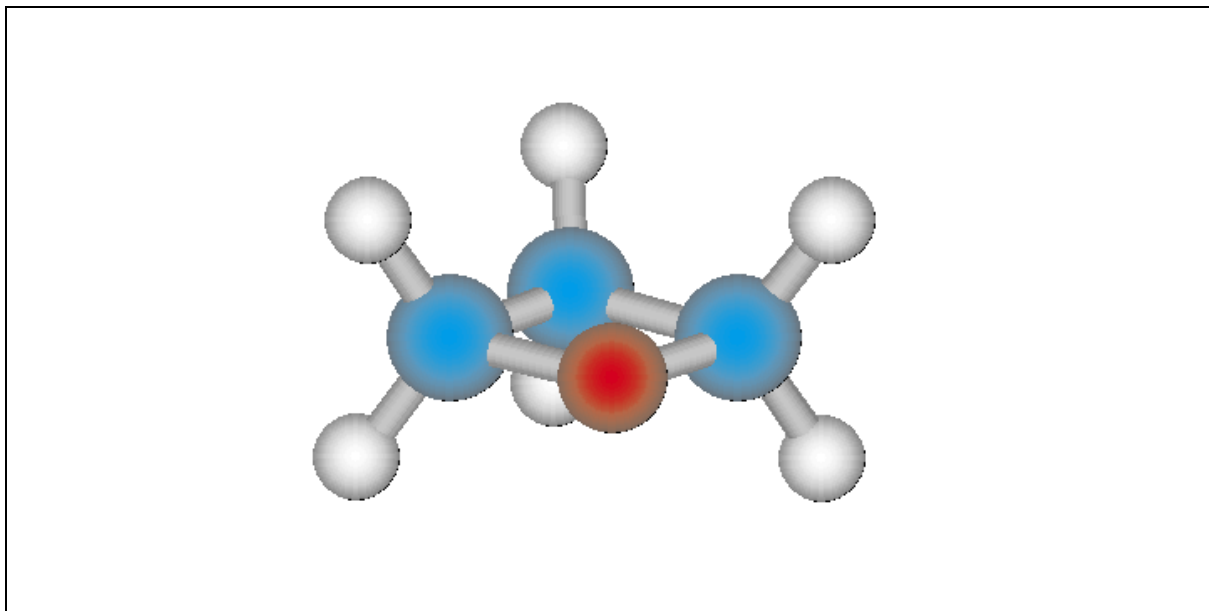


Abbildung 6.1 Das Oxetan-Molekül.

Schwingung aufweisen. Es erschien daher erfolgversprechend, den CH-Streckschwingungsbereich wiederum mit der Kombination aus Molekularstrahltechnik und FTIR-Spektroskopie zu untersuchen. Insbesondere die mittels *ab initio* -Berechnungen ermittelten Intensitäten einiger CH-Moden in diesem spektralen Bereich von rund 100 km/mol [2] erschienen ausreichend für deren spektroskopischen Nachweis.

Im folgenden Kapitel werden zunächst einige Anmerkungen zur Theorie der Molekülspektren eines asymmetrischen Moleküls gegeben, bevor auf die bisherigen spektroskopischen und theoretischen Arbeiten am Oxetan eingegangen wird. Anschließend wird die Aufzeichnung der FTIR-Spektren von Oxetan im Bereich der CH-Streckschwingungen erläutert. Die FTIR-Messungen an Oxetan erfolgten sowohl unter statischen Bedingungen als auch unter den Bedingungen einer Überschallexpansion. Abschließend folgt dann eine Interpretation der Spektren.

6.1 Theorie der Molekülspektren eines asymmetrischen Kreisel

In diesem Kapitel wird in Grundzügen die theoretische Beschreibung der Molekülspektren eines symmetrischen und asymmetrischen Kreisel aufgezeigt. Die Ableitung der quantenmechanischen Beziehungen zur Beschreibung der Eigenzustände symmetrischer und asymmetrischer Moleküle basiert auf den in Kapitel 5 aufgezeigten Grundlagen und orientiert sich im wesentlichen an den Darstellungen von JENSEN [3], GORDY und COOK [4] sowie PAPOUŠEK und ALIEV [5] und BUNKER [6].

6.1.1 Der symmetrische Kreisel

Symmetrische Kreisel sind dadurch charakterisiert, daß zwei der drei Hauptträgheitsmomente identisch sind. Man unterscheidet prolate Kreisel mit $I_a < I_b = I_c$, d. h. $A > B = C$, und oblate Kreisel mit $I_a = I_b < I_c$ und $A = B > C$. Gewöhnlicherweise fällt im oblaten Fall die a - und im prolaten Fall die c -Achse mit der z -Achse des molekülfesten Koordinatensystems zusammen. Gemäß den Gleichungen (5.42) und (5.43) besitzt die Hamilton-Matrix nur diagonale Elemente. Für einen prolaten Kreisel ergibt sich

$$E_{J,K} = \langle J, K, M | \hat{H} | J, K, M \rangle = BJ(J+1) + (A-B)K^2, \quad (6.1)$$

und für einen oblaten Kreisel erhält man:

$$E_{J,K} = \langle J, K, M | \hat{H} | J, K, M \rangle = BJ(J+1) + (C-B)K^2. \quad (6.2)$$

Wie man leicht sieht, hängen die Matrixelemente nur vom Betrag der Quantenzahl K ab, alle Energieniveaus mit $|K| > 0$ sind zweifach entartet.

6.1.2 Qualitative Beschreibung des asymmetrischen Kreisel

Im allgemeinsten Fall eines Rotators unterscheiden sich die Hauptträgheitsmomente I_a , I_b und I_c voneinander. Man bezeichnet solche Rotatoren als asymmetrische Kreisel. Der Hamiltonoperator eines starren asymmetrischen Kreisel ist nach Gleichung (5.29) gegeben durch

$$\hat{H}_{rot}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{L}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{I_c} \right). \quad (6.3)$$

Die Hamiltonmatrix eines asymmetrischen Kreisel ist diagonal bezüglich J und M , enthält aber, wie aus der Gleichung (5.42) ersichtlich wird, Außerdiagonalelemente bezüglich K . Dies

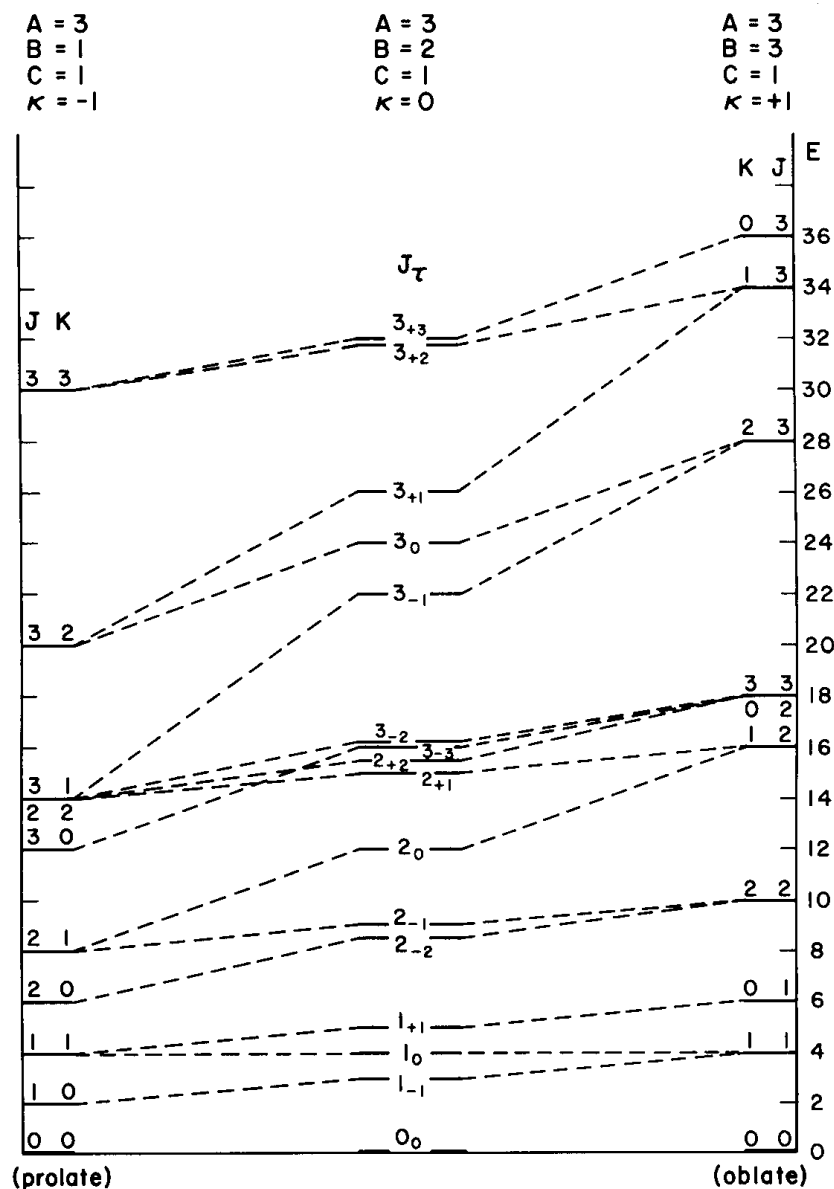


Abbildung 6.2 Korrelation der Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisel mit den Energieniveaus eines prolates und eines oblates Kreisel. Entnommen aus [4].

unterscheidet den asymmetrischen vom symmetrischen Kreisel. Analytische Lösungen der zur Hamilton-Matrix gehörenden Säkulargleichung lassen sich lediglich für niedrige J -Werte finden. Es existieren jedoch Näherungsverfahren, die für die Interpretation und Beschreibung der Spektren asymmetrischer Kreisel-moleküle nützlich sind. Die im folgenden vorgestellten Näherungsverfahren nach RAY [7] und WANG [8] enthalten einen sogenannten Asymmetrieparameter, der ein Maß für die Abweichung eines asymmetrischen Kreisel von einem symmetrischen Kreisel ist.

Der RAYsche Asymmetrieparameter [7] κ ist definiert als

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}, \quad (6.4)$$

wobei A , B , C die Rotationskonstanten sind. Im einen Grenzfall von $\kappa = -1$ geht der asymmetrische Kreisel in den prolates symmetrischen Kreisel über, d. h. C geht gegen B , im anderen Fall

von $\kappa = +1$ nähert sich der asymmetrische Kreisel dem oblaten symmetrischen Kreisel, A geht gegen B . Der asymmetrischste Kreisel besitzt $\kappa = 0$. Die zu $K = +1$ und $K = -1$ gehörenden Rotations-Niveaus eines asymmetrischen Kreisels sind im Gegensatz zum symmetrischen Kreisel aufgespalten. Daher existieren $(2J + 1)$ Energiestufen der Rotation für einen asymmetrischen Rotator, wohingegen es beim symmetrischen Kreisel lediglich $(J + 1)$ Niveaus gibt.

Die Nomenklatur der Rotations-Niveaus eines asymmetrischen Kreisels läßt sich anschaulich aus dem Korrelationsdiagramm in der Abbildung 6.2 erkennen. In diesem Diagramm werden die Energieniveaus eines oblaten bzw. prolatten symmetrischen Kreisels ineinander überführt. Die Abszisse beschreibt den Grad der Asymmetrie. Zur Beschreibung der Energiestufen werden die K -Quantenzahlen der Grenzfälle des oblaten und prolatten symmetrischen Kreisels verwendet. Ein Rotations-Niveau wird nach KING, HAINER und CROSS [9] beschrieben durch

$$J_{K_a K_c},$$

wobei K_a die K -Quantenzahl des prolatten und K_c die des oblaten Kreisels darstellen. Eine weitere Möglichkeit der Darstellung besteht in der Form

$$J_\tau,$$

wobei die Pseudoquantenzahl τ definiert ist als $\tau = K_a - K_c$.

6.1.3 Die Näherung nach RAY

Unter Verwendung des in Gleichung (6.4) eingeführten Asymmetrieparameters κ formulierte RAY den Hamiltonoperator eines asymmetrischen Kreisels \hat{H} zu

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(A + C)\hat{L}^2 + \frac{1}{2}(A - C)\hat{H}(\kappa) \quad (6.5)$$

mit dem reduzierten Hamiltonoperator

$$\hat{H}(\kappa) = \hat{L}_a^2 + \kappa \hat{L}_b^2 - \hat{L}_c^2. \quad (6.6)$$

Der Vorteil dieser Beschreibungsweise liegt darin, daß die reduzierten Energien, die Eigenwerte des reduzierten Hamilton-Operators $\hat{H}(\kappa)$ sind, nur noch vom Asymmetrieparameter κ und nicht von den individuellen Rotationskonstanten A , B und C abhängen. Als reduzierte Energien bezeichnet man Eigenwerte des Hamiltonoperators nach Gleichung (6.5) für einen hypothetischen Rotator mit den Rotationskonstanten $A = +1$, $B = \kappa$ und $C = -1$. Die reduzierte Energie beschreibt also die Abweichung der tatsächlichen Energie von der eines symmetrischen Kreisels.

Wählt man nun die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels als Basisfunktionen, so erzeugt der erste Summand in Gleichung (6.5) nur diagonale Matrixelemente

$$E_{K,K} = \langle J, K, M | (A + C) \hat{L}^2 | J, K, M \rangle = (A + C) J(J + 1). \quad (6.7)$$

Für den reduzierten Hamilton-Operator findet man sowohl diagonale als auch außerdiagonale Matrixelemente

$$E_{K,K} = \langle J, K, M | \hat{H}(\kappa) | J, K, M \rangle = F [J(J + 1) - K^2] + GK^2, \quad (6.8)$$

$$E_{K,K\pm 2} = \langle J, K, M | \hat{H}(\kappa) | J, K \pm 2, M \rangle = \frac{1}{2}H\sqrt{f(J, K \pm 1)}, \quad (6.9)$$

wobei für den Faktor $f(J, K \pm 1)$ gilt

$$f(J, K \pm 1) = [J(J+1) - K(K \pm 1)] \times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] . \quad (6.10)$$

Die Werte für $f(J, K \pm 1)$ sind bis $J = 30$ tabelliert [9]. Zwischen den Matrixelementen bestehen die folgenden Beziehungen:

$$E_{K,K} = E_{-K,-K}, E_{K,K+2} = E_{K+2,K} = E_{-K,-K-2} = E_{-K-2,-K}. \quad (6.11)$$

Über die Matrixelemente $E_{K,K \pm 2}$ wird eine notwendige Resonanz der Energieniveaus vermittelt, die zu einer symmetrischen Aufspaltung derselbigen führt.

Die Form der Konstanten F , G und H ist abhängig von der Zuordnung der Hauptträgheitsachsen a , b , c zu den moleküfesten Achsen x , y und z , also davon, ob man die Eigenfunktionen eines prolaten oder oblaten Kreises als Basisfunktionen wählt. In der Tabelle 6.1 sind die in Anlehnung an Tabelle 5.2 möglichen Kombinationen aufgezeigt. Ein hochgestelltes r oder l gibt an, ob es sich um ein rechts- oder linkshändiges Koordinatensystem handelt. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit wird man für einen fast prolaten Kreis die Eigenfunktionen eines prolaten symmetrischen Kreises verwenden. Analoges gilt für den oblaten Fall. Denn nur dann werden die Außerdiagonalelemente der Hamilton-Matrix möglichst klein.

6.1.4 Die Reduktion nach WANG

Die sogenannte WANGsche Reduktion [8] erlaubt die Beschreibung leicht asymmetrischer Moleküle mit κ nahe $+1$ oder -1 . Für einen fast prolaten Kreis ist der WANGsche Asymmetrieparameter b_p definiert zu

$$b_p = \frac{C - B}{2A - B - C} = \frac{\kappa + 1}{\kappa - 3}. \quad (6.12)$$

Der Parameter b_p besitzt Werte zwischen 0 für einen prolaten und -1 für einen oblaten Kreis. Für den Zustand größter Asymmetrie ist $b_p = -\frac{1}{3}$. Für den Hamilton-Operator eines prolaten, fast-symmetrischen Kreises gilt unter Verwendung des WANGschen Parameters b_p in der I^r -Repräsentation:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(B + C)\hat{L}^2 + [A - \frac{1}{2}(B + C)]\hat{H}(b_p). \quad (6.13)$$

Der reduzierte Hamilton-Operator $\hat{H}(b_p)$ ist gegeben durch

$$\hat{H}(b_p) = \hat{L}_a^2 + b_p(\hat{L}_c^2 - \hat{L}_b^2). \quad (6.14)$$

Verwendet man wiederum die Wellenfunktionen des prolaten symmetrischen Kreises als Basisfunktionen, so findet man im einzelnen für die Matrixelemente unter Berücksichtigung von

Tabelle 6.1 Die Koeffizienten F , G und H des reduzierten Hamilton-Operators \hat{H}_κ nach RAY in Abhängigkeit von der Wahl der Achsen. Entnommen aus [4]

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
F	$\frac{1}{2}(\kappa - 1)$	0	$\frac{1}{2}(\kappa + 1)$	$\frac{1}{2}(\kappa - 1)$	0	$\frac{1}{2}(\kappa + 1)$
G	1	κ	-1	1	κ	-1
H	$-\frac{1}{2}(\kappa + 1)$	1	$\frac{1}{2}(\kappa - 1)$	$\frac{1}{2}(\kappa + 1)$	1	$-\frac{1}{2}(\kappa - 1)$

Gleichung (6.13):

$$E_{K,K} = \langle J, K, M | \hat{H} | J, K, M \rangle = \frac{1}{2} (B + C) J (J + 1) + \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] K^2, \quad (6.15)$$

$$E_{K,K\pm 2} = \langle J, K, M | \hat{H} | J, K \pm 2, M \rangle = \frac{1}{4} (C - B) \times \sqrt{f(J, K \pm 1)}. \quad (6.16)$$

Die Diagonalelemente des fast prolatsen Kreisels sind im Prinzip denen des prolatsen symmetrischen Kreisels [Gleichung (6.1)] sehr ähnlich. Daraus folgt wiederum, daß die $\Delta K = \pm 2$ Außerdiagonalelemente die Asymmetrieaufspaltung Δ_{asym} beschreiben. Für diese gilt näherungsweise:

$$\Delta_{asym} = \frac{(C - B) b_p^{|K|-1}}{2 \times 8^{|K|-1} [(|K| - 1)!]^2} \times \frac{(J + |K|)!}{(J - |K|)!}, \quad (6.17)$$

und für die Aufspaltung der $|K| = 1$ -Niveaus kann man ableiten [10]

$$\Delta_{asym}^{(|K|=1)} = \frac{1}{2} (C - B) J (J + 1). \quad (6.18)$$

Eine erhebliche Vereinfachung der Hamilton-Matrix wird durch deren Faktorisierung nach WANG [8] erzielt. Anstatt die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels als Basis zu verwenden, werden nach WANG symmetrieadaptierte Basisfunktionen, die Linearkombinationen der Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels darstellen, verwendet:

$$|J, K, M\rangle' = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(-1)^\beta |J, K, M\rangle + (-1)^\gamma |J, -K, M\rangle \right], \quad (6.19)$$

$$|J, 0, K\rangle' = (-1)^\beta |J, 0, M\rangle. \quad (6.20)$$

Die Größe γ kann den Wert 0 oder 1 annehmen, β bezeichnet das Maximum von K und M . Durch diese Transformation wird die Hamilton-Matrix in eine Blockdiagonalmatrix aus vier Submatrizen \mathbf{E}^+ , \mathbf{E}^- , \mathbf{O}^+ und \mathbf{O}^- überführt. Die einzelnen Submatrizen können nun unabhängig voneinander diagonalisiert werden. Für einen gegebenen J -Wert erhält man im einzelnen [4]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^+ &= \begin{bmatrix} E_{00} & \sqrt{2}E_{02} & 0 & \cdot & \cdot \\ \sqrt{2}E_{02} & E_{22} & E_{24} & 0 & \cdot \\ 0 & E_{24} & E_{44} & E_{46} & \cdot \\ \cdot & 0 & E_{46} & E_{66} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \\ \mathbf{E}^- &= \begin{bmatrix} E_{22} & E_{24} & 0 & \cdot & \cdot \\ E_{24} & E_{44} & E_{46} & 0 & \cdot \\ 0 & E_{46} & E_{66} & E_{68} & \cdot \\ \cdot & 0 & E_{68} & E_{88} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \\ \mathbf{O}^\pm &= \begin{bmatrix} E_{11} \pm E_{-11} & E_{13} & 0 & \cdot & \cdot \\ E_{13} & E_{33} & E_{35} & 0 & \cdot \\ 0 & E_{35} & E_{55} & E_{57} & \cdot \\ \cdot & 0 & E_{57} & E_{77} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (6.21)$$

6.1.5 Zentrifugalverzerrung im asymmetrischen Kreisel

In der bisherigen Betrachtung des asymmetrischen Kreisels wurde die Rotation des Moleküls unter der Annahme einer starren Konformation betrachtet. Durch die Rotation und Schwingung kommt es jedoch zu Verzerrungen des Kraftfeldes der chemischen Bindungen, so ist das

Trägheitsmoment abhängig vom Rotations- und Schwingungszustand des Moleküls. Im Kapitel 5.1.2 wurde explizit die Entwicklung des Rotations-Vibrations-Hamiltonoperators, der im folgenden mit \hat{H} bezeichnet wird, dargelegt. Dieser setzt sich aus verschiedenen Teiloperatoren \hat{H}_L zusammen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots = \sum_{L=0}^{\infty} \hat{H}_L. \quad (6.22)$$

Berücksichtigt man in dieser Darstellung maximal quartische Terme, so kann der Rotations-Vibrations-Hamilton-Operator als Summe von verschiedenen Termen, die im einzelnen aufgeführt werden, beschrieben werden [5]:

- *Quartische Anharmonizität der Schwingungen:*

$$\begin{aligned} H_v = H_{20} + H_{30} + H_{40} = & \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k (\hat{p}_k^2 + q_k^2) \\ & + \frac{1}{6} hc \sum_{k=1}^{3N-6} \sum_{l=1}^{3N-6} \sum_{m=1}^{3N-6} \phi_{klm} q_k q_l q_m \\ & + \frac{1}{24} hc \sum_{k=1}^{3N-6} \sum_{l=1}^{3N-6} \sum_{m=1}^{3N-6} \sum_{n=1}^{3N-6} \phi_{klmn} q_k q_l q_m q_n + \sum_{\alpha}^{3N-6} B_{\alpha} \hat{p}_{\alpha}^2. \end{aligned} \quad (6.23)$$

ϕ_{klm} steht für die kubische und ϕ_{klmn} für die quartische Kraftkonstante [vgl. Gleichung (5.19)]. H_{20} stellte den Operator des harmonischen Oszillators dar, H_{30} und H_{40} beschreiben die Anharmonizität der Schwingungen. B_{α} steht für die Rotationskonstante in der Gleichgewichtskonfiguration mit $\alpha = x, y, z$. ω_k repräsentiert die harmonische Schwingungswellenzahl der k -ten Normalschwingung, dementsprechend stellen die Größen q_k , q_l , q_m und q_n dimensionslose Normalkoordinaten der k -ten, l -ten usw. Normalschwingung dar.

- *Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung:*

$$\hat{H}_{21} = -2 \sum_{k,l} (\omega_l / \omega_k)^{1/2} q_k \hat{p}_l \sum_{\alpha} B_{\alpha} \zeta_{kl}^{\alpha} \hat{L}_{\alpha}. \quad (6.24)$$

ω_l und ω_k sind die Wellenzahlen der l -ten und k -ten Schwingung, q_k repräsentiert wieder die dimensionslose Normalkoordinate der k -ten Schwingung. \hat{p}_l entspricht dem Operator des linearen Impulses der l -ten Schwingung, ζ_{kl}^{α} der *Coriolis*-Kopplungskonstante und \hat{L}_{α} dem aus Rotations- und Schwingungsbewegung resultierenden Drehimpuls.

- *Quartische Zentrifugalverzerrung:*

$$\hat{H}_{12} = \sum_{\alpha,\beta} \sum_k B_k^{\alpha,\beta} q_k \hat{L}_{\alpha} \hat{L}_{\beta}, \quad (6.25)$$

$$\hat{H}_{22} = \frac{3}{8} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \sum_{k,l} B_{\gamma}^{-1} (B_k^{\alpha\gamma} B_l^{\gamma\beta} + B_l^{\alpha\gamma} B_k^{\gamma\beta}) q_k q_l \hat{L}_{\alpha} \hat{L}_{\beta}, \quad (6.26)$$

$$\hat{H}_{04} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{L}_{\alpha} \hat{L}_{\beta} \hat{L}_{\gamma} \hat{L}_{\delta}. \quad (6.27)$$

Für die Ableitungen $B_k^{\alpha\beta}$ gilt:

$$B_k^{\alpha,\beta} = \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_k} \right)_0, \quad (6.28)$$

wobei $\mu_{\alpha\beta}$ die Matrixelemente des inversen Trägheitstensors darstellen. Die Größen $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sind Verzerrungskonstanten, die von den Kraftkonstanten und den Matrixelementen des inversen Trägheitstensors abhängen. Insgesamt existieren 81 solcher Konstanten, wobei einige der Konstanten äquivalent sind. Symmetriebedingt (z. B. bei C_{2v} -Symmetrie) reduziert sich die Zahl der Verzerrungskonstanten auf neun.

Da aufgrund identischer J - und K -Abhängigkeiten der Zentrifugalverzerrungskonstanten nicht mehr als fünf Linearkombinationen der neun vorhandenen Verzerrungskonstanten aus einem Spektrum bestimmt werden können, muß der Hamilton-Operator entsprechend reduziert werden. WATSON [11–13] führte dazu einen standardisierten Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \sum_{p,q,r=0}^{\infty} h_{p,q,r} (\hat{L}_z^r \hat{L}_y^q \hat{L}_x^p) \quad (6.29)$$

$$\begin{aligned} q, q, r &: 0, 1, 2, 3, \dots, \\ \hat{H} &: \text{standardisierter Hamilton-Operator,} \\ h_{p,q,r} &: \text{Koeffizienten,} \end{aligned}$$

ein, der in der sogenannten A-Reduktion so vereinfacht wird, daß keinerlei $\Delta K = \pm 4$ Matrixelemente auftreten [4]. Berücksichtigt man Zentrifugalverzerrungskonstanten sechster Ordnung, so stellen sich die Matrixelemente, die sich aus diesem Hamilton-Operator in der I^r -Darstellung in der Basis der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisel ergeben, wie folgt dar:

$$\begin{aligned} \langle J, K | \hat{H} | J, K \rangle &= \frac{1}{2} (B + C) J (J + 1) + [A - \frac{1}{2} (B + C)] K^2 \\ &- \Delta_J J^2 (J + 1)^2 - \Delta_{JK} J (J + 1) K^2 - \Delta_K K^4 \\ &+ \Phi_J J^3 (J + 1)^3 + \Phi_{JK} J^2 (J + 1)^2 K^2 + \Phi_{KJ} J (J + 1) K^4 + \Phi_K K^6, \end{aligned} \quad (6.30)$$

$$\begin{aligned} \langle J, K \pm 2 | \hat{H} | J, K \rangle &= \left\{ \frac{1}{4} (B - C) - \delta_J J (J + 1) - \frac{1}{2} \delta_K [(K \pm 2)^2 + K^2] \right. \\ &+ \frac{1}{2} \phi_J J^2 (J + 1)^2 + \frac{1}{2} \phi_{JK} J (J + 1) [(K \pm 2)^2 + K^2] + \frac{1}{2} \phi_K [(K \pm 2)^4 + K^4] \Big\} \\ &\times \sqrt{[J (J + 1) - K (K \pm 1)] \times [J (J + 1) - (K \pm 1) (K \pm 2)]}. \end{aligned} \quad (6.31)$$

$$\begin{aligned} \Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K &: \text{Zentrifugalverzerrungskonstanten vierter Ordnung,} \\ \Phi_J, \Phi_{JK}, \Phi_{KJ}, \Phi_K, \phi_J, \phi_{JK}, \phi_K &: \text{Zentrifugalverzerrungskonstanten sechster Ordnung.} \end{aligned}$$

Das zur Anpassung der spektroskopischen Konstanten an die gemessenen Übergänge verwendete Programm AWAT1 [14] arbeitet auf Grundlage der I^r -Darstellung. Für fast symmetrische Moleküle, bei denen die Rotationskonstante B nur wenig verschieden von der Rotationskonstanten C ist, ist die A-Reduktion nur bedingt brauchbar. In solchen Fällen verwendet man die sogenannte S-Reduktion (vgl. [4]).

6.1.6 Die Symmetrieeigenschaften der Gesamtwellenfunktionen des Oxetans

Zur Bestimmung der erlaubten Rotations-Vibrations-Übergänge des Oxetan-Moleküls ist es notwendig, die Symmetrieeigenschaften der durch Elektronen-, Rotations-, Schwingungs- und Kernspinwellenfunktionen beschriebenen Energiezustände von Oxetan mittels der irreduziblen Darstellungen der molekularen Symmetriegruppe (MS) zu bestimmen. Ist diese Bestimmung erfolgt,

Tabelle 6.2 Charakteren-Tafel der MS-Gruppe $\mathbf{C}_{2v}(\mathbf{M})$ von Oxetan.

$\mathbf{C}_{2v}(\mathbf{M})$	E	(16)(25)(34)(79)	(15)(26)(79)*	(12)(34)(56)*
\mathbf{C}_{2v}	E	\mathbf{C}_2	$\sigma_v(ac)$	$\sigma_v(ab)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

so ist die Angabe der Niveaus, zwischen denen Übergänge stattfinden können, sehr einfach. Die im folgenden beschriebene Ableitung orientiert sich im wesentlichen an den Arbeiten von BUNKER [6] und KUNZMANN [1].

Die molekulare Symmetriegruppe ist eine Untergruppe der CNPI-Gruppe (engl., Complete Nuclear Permutation Inversion Group). Die CNPI-Gruppe eines Moleküls enthält alle möglichen Permutationen und Permutationen-Inversionen identischer Kerne. Bezeichnet man die Kerne des Oxetan-Moleküls wie in der Abbildung 6.3 angegeben, so findet man für die CNPI-Gruppe des Oxetans:

$$\text{CNPI} = \mathbf{S}_6^H \otimes \mathbf{S}_3^H \otimes \epsilon$$

ϵ bezeichnet die Einheitsoperation und die Inversion (2 Elemente), \mathbf{S}_6^H die Permutationen der sechs Wasserstoffatome (insgesamt 6! Elemente) und \mathbf{S}_3^C die Permutationen der drei Kohlenstoffatome (insgesamt 3! Elemente). Die CNPI-Gruppe des Oxetans erhält man also aus dem direkten Produkt \otimes der Untergruppen \mathbf{S}_6^H , \mathbf{S}_3^H und ϵ .

Die molekulare Symmetriegruppe ergibt sich nun als Summe aller durchführbaren Operationen, die zu symmetrieäquivalenten Molekülen führt. Mit dem Begriff durchführbar sind die Symmetrioperationen gemeint, für die keine Potentialbarrieren überwunden werden müssen. Die molekulare Symmetriegruppe enthält darüberhinaus Informationen über die Dynamik eines Moleküls. So gehört beispielsweise das NH_3 -Molekül zur MS-Gruppe $\mathbf{D}_{3h}(\mathbf{M})$, wohingegen NF_3 durch $\mathbf{C}_{3v}(\mathbf{M})$ repräsentiert wird. Der Grund dafür liegt darin, daß das Ammoniak-Molekül mit 2020 cm^{-1} eine relativ kleine Inversionsbarriere besitzt und daher eine merkliche Wechselwirkung zwischen beiden symmetrieäquivalenten Formen besteht. Es existieren also zwei Konformere, die leicht ineinander übergehen, so daß die Symmetrieeigenschaften am besten durch die MS-Gruppe $\mathbf{D}_{3h}(\mathbf{M})$ der planaren Konfiguration beschrieben wird.

Aufgrund der besonderen Dynamik der sehr niedrigliegenden Ring-Puckering-Schwingung wird Oxetan durch die MS-Gruppe $\mathbf{C}_{2v}(\mathbf{M})$ beschrieben. Die Charakterentafel dieser Gruppe ist in der Tabelle 6.2 aufgeführt. Die sogenannten irreduziblen Darstellungen werden mit A_1 , A_2 , B_1 und B_2 bezeichnet. Ihre Elemente ergeben sich aus der Spur der Matrizen, welche die Symmetrioperationen beschreiben. Der Index 1 sagt aus, daß die irreduzible Darstellung symmetrisch bezüglich der Symmetrioperation (15)(26)(79)* ist.

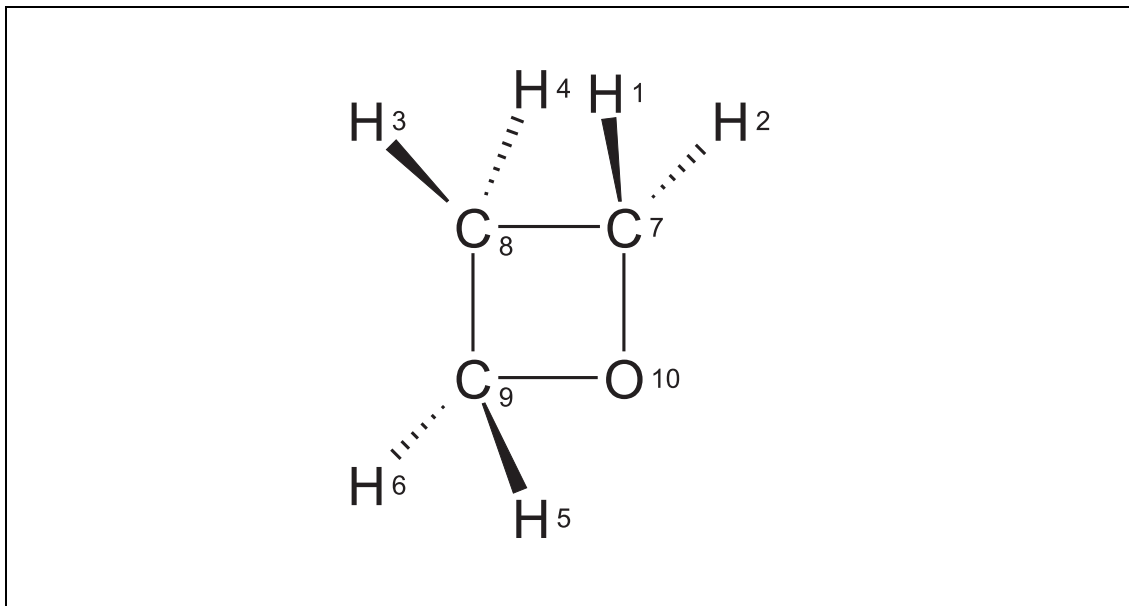


Abbildung 6.3 Numerierung der Atome des Oxetans.

6.1.6.1 Symmetrieklassifizierung der Gesamtwellenfunktion

Im elektronischen Grundzustand gilt für die Gesamtwellenfunktion des Oxetan-Moleküls näherungsweise:

$$\Psi_{tot} = \Psi_{vib} \Psi_{rp} \Psi_{Rot} \Psi_{ns}. \quad (6.32)$$

Hier beschreibt Ψ_{vib} die Schwingungswellenfunktion, Ψ_{rp} die Ring-Puckering-Schwingungswellenfunktion, Ψ_{Rot} die Rotationswellenfunktion und Ψ_{ns} die Kernspinwellenfunktion (ns , engl., Nuclear Spin). Die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion Γ_{tot} ergibt sich aus der Verknüpfung \otimes der Symmetrien der verschiedenen Wellenfunktionen:

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{rp} \otimes \Gamma_{Rot} \otimes \Gamma_{ns}. \quad (6.33)$$

Γ_{tot} stellt die reduzible Darstellung der gesamten Wellenfunktion dar. Sie ergibt sich aus der Verknüpfung der reduziblen Darstellungen Γ_{vib} , Γ_{rp} usw.. Das *Pauli*-Prinzip besagt nun, daß bei einer ungeraden Anzahl von Permutationen von *Fermionen* (Elementarteilchen mit halbzahligem Spin), die Gesamtwellenfunktion das Vorzeichen ändern muß. Da nur die Operation (16)(25)(34)(79) eine reine Permutation ist, dabei eine ungerade Anzahl von Permutationen von *Fermionen* durchgeführt wird, nämlich drei, kann die Gesamtwellenfunktion nur durch B_1 bzw. B_2 dargestellt werden:

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{rp} \otimes \Gamma_{Rot} \otimes \Gamma_{ns} \in \{B_1, B_2\}. \quad (6.34)$$

In den folgenden Abschnitten wird auf die Symmetrieklassifizierung der Wellenfunktionen eingegangen, die die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion bestimmen.

6.1.6.2 Symmetrieklassifizierung der Kernspinwellenfunktion

Die Anzahl der Kernspinwellenfunktionen, die auf Grund ihrer Symmetrieeigenschaften bestimmten irreduziblen Darstellungen der MS-Gruppe zugeordnet werden können, bestimmen durch die daraus resultierende Spin-Statistik die Intensität beobachtbarer Rotations-Vibrations-Übergänge. Oxetan besitzt zwei Arten von Wasserstoff-Kernen. Zum einen die α -Wasserstoff an

Tabelle 6.3 Bezüglich der Symmetrioperationen invariante Kernspinverteilungen der Protonen in α -Position im Oxetan.

E	(16)(25)(34)(79)	(15)(26)(79)*	(12)(34)(56)*
$\alpha\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\alpha\beta, \alpha\alpha\beta\alpha,$	$\alpha\alpha\alpha\alpha, \alpha\beta\beta\alpha,$	$\alpha\alpha\alpha\alpha, \alpha\beta\alpha\beta,$	$\alpha\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\beta\beta,$
$\alpha\beta\alpha\alpha, \beta\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\beta\beta,$	$\beta\alpha\alpha\beta, \beta\beta\beta\beta;$	$\beta\alpha\beta\alpha, \beta\beta\beta\beta;$	$\beta\beta\alpha\alpha, \beta\beta\beta\beta.$
$\alpha\beta\alpha\beta, \beta\alpha\alpha\beta, \alpha\beta\beta\alpha,$			
$\beta\alpha\beta\alpha, \beta\beta\alpha\alpha, \alpha\beta\beta\beta,$			
$\beta\alpha\beta\beta, \beta\beta\alpha\beta, \beta\beta\beta\alpha,$			
$\beta\beta\beta\beta;$			

den C-Atomen 7 und 9, zum anderen die β -H an dem C-Atom der Nummer 8. Die reduzierbare Darstellung der Kernspinwellenfunktion läßt sich somit darstellen als Verknüpfung der reduzierbaren Darstellungen der beiden H-Atome:

$$\Gamma_{ns} = \Gamma_{ns}^{\alpha-H} \otimes \Gamma_{ns}^{\beta-H}. \quad (6.35)$$

Ein Kern mit der Bezeichnung A und der Kernspinquantenzahl I_A besitzt $(2I_A + 1)$ mögliche Kernspinzustände, die mit der Quantenzahl m_{I_A} bezeichnet werden, wobei m_{I_A} die Werte

$$m_{I_A} \in \{-I_A, -I_A + 1, \dots, +I_A\} \quad (6.36)$$

annehmen kann. Ein Molekül mit a gleichen Kernen A enthält $(2I_A + 1)^a$ Kernspinzustände dieser Kerne. Die vier Protonen des Oxetans in α -Stellung bilden somit 16 Kernspinzustände. Bezeichnet man mit α die zu $m_I = +\frac{1}{2}$ und mit β die zu $m_I = -\frac{1}{2}$ gehörende Kernspinwellenfunktion, so stellen sich die 16 Kernspinzustände wie folgt dar:

$$\begin{aligned}
m_I = +2 & : \alpha\alpha\alpha\alpha, \\
m_I = +1 & : \alpha\alpha\alpha\beta, \alpha\alpha\beta\alpha, \alpha\beta\alpha\alpha, \beta\alpha\alpha\alpha, \\
m_I = 0 & : \alpha\alpha\beta\beta, \alpha\beta\alpha\beta, \beta\alpha\alpha\beta, \alpha\beta\beta\alpha, \beta\alpha\beta\alpha, \beta\beta\alpha\alpha, \\
m_I = -1 & : \alpha\beta\beta\beta, \beta\alpha\beta\beta, \beta\beta\alpha\beta, \beta\beta\beta\alpha, \\
m_I = -2 & : \beta\beta\beta\beta,
\end{aligned} \quad (6.37)$$

Die gegenüber den Elementen der MS-Gruppe invarianten Kernspinverteilungen der Protonen in der α -Position sind in der Tabelle 6.3 aufgeführt. Zur Symmetrieklassifizierung der Kernspinwellenfunktion wird nun die Anzahl n der j irreduziblen Darstellungen bestimmt, aus denen die reduzierbare Darstellung $\Gamma_{ns}^{\alpha-H}$ zusammengesetzt ist. Dies geschieht mit der Reduktionsformel [15]:

$$n_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \chi_i \chi_i^{(j)}. \quad (6.38)$$

n_j symbolisiert die Anzahl der irreduziblen Darstellung j , χ_i den Charakter der reduzierbaren Darstellung bezüglich der Symmetrioperation i , $\chi_i^{(j)}$ den Charakter der irreduziblen Darstellung j bezüglich der Symmetrioperation i und k die Zahl der Symmetrioperationen in der Gruppe. Anwendung dieser Gleichung liefert:

$$\Gamma_{ns}^{\alpha-H} = 7A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2. \quad (6.39)$$

Auf analoge Weise erhält man für die beiden β -Wasserstoffatome:

$$\Gamma_{ns}^{\beta-H} = 3A_1 + B_1. \quad (6.40)$$

Tabelle 6.4 Symmetrioperationen und äquivalente Rotationen der $C_{2v}(M)$ -Gruppe.

E	$(16)(25)(34)(79)$	$(12)(34)(56)^*$	$(15)(26)(79)^*$
R^0	R_a^π	R_c^π	R_b^π

Die Darstellung der reduzierten Darstellung der gesamten Kernspinwellenfunktion von Oxetan ist nach Gleichung (6.35) gegeben durch:

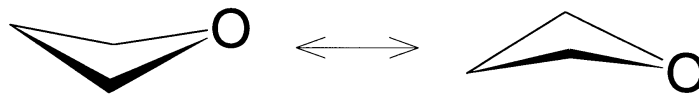
$$\begin{aligned}
 \Gamma_{ns}^{tot} &= \Gamma_{ns}^{\alpha-H} \otimes \Gamma_{ns}^{\beta-H} \\
 &= (7A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2) \otimes (3A_1 + B_1) \\
 &= (21A_1 + 7B_1) + (9A_2 + 3B_2) + (9B_1 + 3A_1) + (9B_2 + 3A_2) \\
 &= (24A_1 + 12A_2 + 16B_1 + 12B_2).
 \end{aligned} \tag{6.41}$$

6.1.6.3 Symmetrieklassifizierung der Rotationswellenfunktion

Zur Bestimmung der Transformationseigenschaften der Rotationswellenfunktionen werden zunächst die zu den Permutationen und Permutationen-Inversionen äquivalenten Rotationen ermittelt (vgl. Tabelle 6.4). Die Zuordnung der Rotationswellenfunktionen erfolgt mit Hilfe der Symmetrieregeln des asymmetrischen Kreisels [6]. Diese Symmetrieregeln besagen, daß die Zustände bei denen sowohl die K_a - als auch die K_c -Quantenzahlen gerade Werte aufweisen (ee), wie die totalsymmetrische Darstellung der Gruppe transformieren, wohingegen die eo-Zustände wie die Darstellung, die +1 für R_a^π aufweist, transformieren. Die Zustände oe transformieren hingegen wie die Darstellung, die +1 für R_c^π aufweist, wohingegen die oo-Zustände wie die Darstellung, die +1 für R_b^π aufweist, transformieren. In der Tabelle 6.5 ist das Ergebnis dargestellt.

6.1.6.4 Symmetrieklassifizierung der Ring-Puckering-Schwingung

Wie bereits eingehend von KUNZMANN [1] dargelegt, ergeben sich die Charaktere der in der Abbildung 6.4 dargestellten Ring-Puckering-Schwingung durch die Wirkung der Symmetrioperationen der MS -Gruppe auf die beiden möglichen Konformere. Wird durch eine solche Operation das unveränderte Molekül erhalten, so ist der Charakter dieser Operation +1, eine Veränderung zum Spiegelbild führt zu -1. Daraus läßt sich ableiten, daß die Zustände der Ring-Puckering-

**Abbildung 6.4** Die Ring-Puckering-Schwingung des Oxetans.**Tabelle 6.5** Die aus der Symmetrieregeln des asymmetrischen Kreisels resultierende Symmetrierassen der Rotationswellenfunktionen.

$K_a K_c$	R_a^π	R_b^π	R_c^π	Γ_{Rot}
e e	+1	+1	+1	A_1
e o	+1	-1	-1	A_2
o e	-1	-1	+1	B_2
o o	-1	+1	-1	B_1

Schwingung mit gerader Schwingungsquantenzahl v_{rp} wie die Symmetrierasse A_1 transformieren und die mit ungerader Schwingungsquantenzahl wie B_1 .

6.1.6.5 Ableitung der Auswahlregeln für die Oxetan-Spektren

Der Prozeß der Absorption oder Emission von Strahlung, der zu Übergängen zwischen verschiedenen Rotations-Schwingungs-Niveaus m und n eines Moleküls führt, wird gewöhnlicherweise durch die Wechselwirkung des permanenten elektrischen Dipolmoments μ_e des Moleküls mit dem elektrischen Feldvektor der elektromagnetischen Strahlung induziert. Solche elektrischen Dipol-Übergänge sind dann möglich, wenn das elektrische Übergangsdipolmoment \mathbf{R}^{nm}

$$\mathbf{R}^{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \mu_e \psi_m d\tau, \quad (6.42)$$

von Null verschieden ist. μ_e steht für den Vektor des permanenten elektrischen Dipolmomentes. Die Gleichung (6.42) muß bestimmte Symmetriebedingungen erfüllen. So ist der Integrand von (6.42) nur dann von Null verschieden, wenn er zur totalsymmetrischen Darstellung der MS-Gruppe gehört. Da das permanente elektrische Dipolmoment eine vektorielle Größe ist, muß der Charakter für eine Permutation $+1$ sein und für eine Permutation-Inversion -1 . μ_e transformiert also wie die Koordinaten des Raumes und wird in der Gruppe $\mathbf{C}_{2v}(\mathbf{M})$ durch die Symmetrierasse A_2 repräsentiert. Kennzeichnet man den unteren Zustand eines Überganges mit $''$ und den oberen mit einem $'$, so gilt:

$$\Gamma'_{vib} \otimes \Gamma'_{rp} \otimes \Gamma'_{Rot} \otimes \Gamma'_{ns} \otimes \Gamma_{\mu_e} \otimes \Gamma''_{vib} \otimes \Gamma''_{rp} \otimes \Gamma''_{Rot} \otimes \Gamma''_{ns} \supset A_1, \quad (6.43)$$

$$\Gamma'_{vib} \otimes \Gamma'_{rp} \otimes \Gamma'_{Rot} \otimes \Gamma'_{ns} \otimes \Gamma''_{vib} \otimes \Gamma''_{rp} \otimes \Gamma''_{Rot} \otimes \Gamma''_{ns} \supset A_2. \quad (6.44)$$

$\supset A_1$ bedeutet, daß das oben aufgeführte Produkt die totalsymmetrische Darstellung beinhalten muß. \otimes steht für das direkte Produkt der reduziblen Darstellungen. Da bei einem Übergang die Kernspinwellenfunktionen erhalten bleiben, läßt sich (6.44) vereinfachen zu:

$$\Gamma'_{vib} \otimes \Gamma'_{rp} \otimes \Gamma'_{Rot} \otimes \Gamma''_{vib} \otimes \Gamma''_{rp} \otimes \Gamma''_{Rot} \supset A_2. \quad (6.45)$$

Nach ZÜRCHER und GÜNTARD [16] ergeben die irreduziblen Darstellungen der Normalschwingungen des Oxetans folgende Symmetrie-Rassen:

$$8A_1 + 4A_2 + 6B_1 + 6B_2.$$

Nach WIESER, DANYLUK und KYDD [17] besitzt beispielsweise die asymmetrische Streckerschwingung der β -Wasserstoffatome ν_{13} die Symmetrierasse B_1 .

Zudem muß berücksichtigt werden, daß Schwingungszustände mit gerader Schwingungsquantenzahl wie A_1 transformieren, da jede Symmetrierasse mit sich selbst multipliziert A_1 ergibt. Betrachtet man zunächst lediglich Rotations-Vibrationsübergänge ohne Änderung des Puckering-Zustandes, so ergibt sich aus Gleichung (6.45)

$$\Gamma'_{vib} \otimes \Gamma'_{Rot} \otimes \Gamma''_{vib} \otimes \Gamma''_{Rot} \supset A_2. \quad (6.46)$$

Ein Rotations-Vibration-Übergang ist nur dann erlaubt, wenn sich die Darstellung der Rotationswellenfunktion ändert. Diese muß sich ändern, da das absorbierte Lichtquant einen Drehimpuls überträgt, der erhalten bleiben muß. Stellt man nun die möglichen Änderungen der Symmetrierassen der Schwingungswellenfunktionen und der aus Gleichung (6.46) folgenden Änderung

Tabelle 6.6 Auswahlregeln für Rotations-Vibrationsübergänge des Oxetan-Moleküls.

Γ_{vib}	Γ_{Rot}	$K_a K_c \longleftrightarrow K_a K_c$	$\Delta K_a; \Delta K_c$	Bandentyp
	$A_1 \longleftrightarrow A_2$	$e e \longleftrightarrow e o$		
$A_1 \longleftrightarrow A_1$	$B_1 \longleftrightarrow B_2$	$o o \longleftrightarrow o e$	$\pm 0, 2, \dots; \pm 1, 3, \dots$	a -Typ
$A_2 \longleftrightarrow A_1$				<i>IR-inaktiv</i>
	$A_1 \longleftrightarrow B_2$	$e e \longleftrightarrow o e$		
$B_1 \longleftrightarrow A_1$	$A_2 \longleftrightarrow B_1$	$e o \longleftrightarrow o o$	$\pm 1, 3, \dots; \pm 0, 2, \dots$	c -Typ
	$A_1 \longleftrightarrow B_1$	$e e \longleftrightarrow o o$		
$B_2 \longleftrightarrow A_1$	$A_2 \longleftrightarrow B_2$	$e o \longleftrightarrow o e$	$\pm 1, 3, \dots; \pm 1, 3, \dots$	b -Typ

der Rotationswellenfunktionen zusammen, so ergibt sich mit der Symmetrieregeln des asymmetrischen Kreisel aus Tabelle 6.5 die in der Tabelle 6.6 aufgeführten Auswahlregeln für Rotations-Vibrations-Übergänge im Oxetan. Liegt nun das Übergangsmoment des Rotations-Vibrations-Überganges entlang einer der Hauptträgheitsachsen, so spricht man von einem a -Typ-, b -Typ- oder c -Typ-Übergang. Eine sogenannte *Hybrid-Bande* zeichnet sich durch das Vorhandensein mehrere Richtungskomponenten des Übergangsmomentes aus.

Geht man nun im folgenden zu Rotations-Puckering-Vibrations-Übergängen über, so kann man, unter Berücksichtigung daß die Puckering-Schwingung wie A_1 oder B_1 transformiert,

$$\Gamma'_{vib} \otimes \Gamma'_{Rot} \otimes \Gamma''_{vib} \otimes \Gamma''_{Rot} \supset A_2 \otimes B_1 = B_2, \quad (6.47)$$

die in der Tabelle 6.7 aufgeführten Auswahlregeln ableiten. Die Spinstatistik des Oxetans ergibt sich aus Gleichung (6.35). Nimmt man nun an, daß sich das Molekül im vibratorischen Grundzustand (A_1) und Grundzustand der Ring-Puckering-Schwingung (A_1) befindet, so folgt:

$$\Gamma_{Rot} \otimes \Gamma_{ns} \in \{B_1, B_2\}. \quad (6.48)$$

Auf Grundlage dieser Gleichung und unter Berücksichtigung der Gleichung (6.41) und der in der Tabelle 6.5 aufgeführten Symmetrieregeln des asymmetrischen Kreisel ergeben sich die in der Tabelle 6.8 angegebenen statistischen Gewichte der verschiedenen Rotationszustände von Oxetan.

Tabelle 6.7 Auswahlregeln für Rotations-Puckering-Vibrationsübergänge im Oxetan.

Γ_{vib}	Γ_{Rot}	$K_a \longleftrightarrow K_c$	$\Delta K_a; \Delta K_c$	Bandentyp
	$A_1 \longleftrightarrow B_2$	$e e \longleftrightarrow o e$		
$A_1 \longleftrightarrow A_1$	$A_2 \longleftrightarrow B_1$	$e o \longleftrightarrow o o$	$\pm 1, 3, \dots; \pm 2, 4, \dots$	c -Typ
	$A_1 \longleftrightarrow B_1$	$e e \longleftrightarrow o o$		
$A_1 \longleftrightarrow A_2$	$A_2 \longleftrightarrow B_2$	$e o \longleftrightarrow o e$	$\pm 1, 3, \dots; \pm 1, 3, \dots$	b -Typ
	$A_1 \longleftrightarrow A_2$	$e e \longleftrightarrow e o$		
$A_1 \longleftrightarrow B_1$	$B_1 \longleftrightarrow B_2$	$o o \longleftrightarrow o e$	$\pm 0, 2, \dots; \pm 1, 3, \dots$	a -Typ
$A_1 \longleftrightarrow B_2$				<i>IR-inaktiv</i>

Tabelle 6.8 Spin-Statistik des Oxetan-Moleküls im vibratorischen Grundzustand.

K_a	K_c	Γ_{Rot}	Γ_{vib}	Γ_{rp}	Γ_{ns}	Γ_{tot}	statistisches Gewicht
e	e	A_1	A_1	A_1	B_1, B_2	B_1, B_2	28
e	o	A_2	A_1	A_1	B_1, B_2	B_2, B_1	28
o	e	B_1	A_1	A_1	A_1, A_2	B_1, B_2	36
o	0	B_2	A_1	A_1	A_1, A_2	B_2, B_1	36

6.2 Bisherige spektroskopische und theoretische Arbeiten am Oxetan

Seit 40 Jahren ist das Oxetan-Molekül Gegenstand spektroskopischer Arbeiten in dem spektralen Bereich der Mikrowellen, Millimeterwellen, des fernen und des mittleren Infrarots. Der für die Analyse der Ring-Puckering-Schwingung interessante Bereich des fernen Infrarots wurde erstmals im Jahre 1960 von DANTI *et al.* [18] untersucht. In ihrer Veröffentlichung berichten sie von einer Vielzahl von Absorptionen oberhalb von 80 cm^{-1} , die sie für starke Q-Zweige der c -Typ-Übergänge der Ring-Puckering-Schwingung hielten. Zwischen 40 cm^{-1} und 70 cm^{-1} konnten sie keinerlei Absorptionen feststellen.

Im gleichen Jahr untersuchten CHAN *et al.* [19, 20] das Mikrowellenspektrum von Oxetan und von einer Vielzahl von Oxetan-Isotopomeren. Die Auswertung des a -Typ-Mikrowellenspektrums einer großen Zahl an Schwingungssatelliten der Ring-Puckering-Schwingung ergab ein sehr unregelmäßiges Verhalten der Rotationskonstanten A in Abhängigkeit der Puckering-Quantenzahl. Eine Art Zickzack-Verhalten wurde festgestellt. Dieses anomale Verhalten wurde auf das Vorhandensein eines Doppel-Minimum-Potentials der Ring-Puckering-Schwingung zurückgeführt. Dabei stören sich Zustände der beiden Konformere mit gerader Puckering-Quantenzahl weniger als solche mit ungerader, da die mit ungerader Quantenzahl durch eine Schwingungswellenfunktion mit einem Knotenpunkt in der planaren Konformation beschrieben werden. Diese unterschiedliche Störung erklärte das Zickzack-Verhalten der A -Rotationskonstanten des Oxetans. Die Autoren konnten darüber hinaus eine Potentialfunktion $V(x)$ für die Ring-Puckering-Schwingung ermitteln, die ihre Daten und die Daten von DANTI *et al.* am besten reproduzierte:

$$V(x) = 9\,145\,x^2 + 301\,540\,x^4 + 130.2\,\exp[-196.7x^2]. \quad (6.49)$$

x steht dabei für die Ring-Puckering-Schwingungskordinate, die in der Abbildung 6.5 schematisch dargestellt ist. Im Jahre 1966 gelang es CHAN *et al.* [21] durch die erneute Untersuchung des FIR-Spektrums von Oxetan, die Ring-Puckering-Fundamentale zweifelsfrei um 53 cm^{-1} zu lokalisieren und die korrespondierende Potentialfunktion deutlich zu verbessern. Die Höhe der Barriere zur planaren Konfiguration wurde zu $(15.3 \pm 0.5)\text{ cm}^{-1}$ ermittelt, wobei der vibratorische Grundzustand 12 cm^{-1} oberhalb dieser Barriere liegt.

Die ersten Untersuchungen im NIR-Bereich zwischen $2\,600\text{ cm}^{-1}$ und $2\,900\text{ cm}^{-1}$ wurden von UEDA und SHIMANOUCI [22] im Jahre 1967 durchgeführt. Ihnen gelang es, sowohl die a -Typ-Bande der symmetrischen α -CH-Streckschwingung um $2\,894.33\text{ cm}^{-1}$ zu messen, als auch eine Reihe von Differenzbanden dieser Schwingung mit der Ring-Puckering-Schwingung zu charakterisieren. Insbesondere konnten sie eine *Fermi*-Typ-Resonanz zwischen dem Schwingungszustand der asymmetrischen α -CH-Streckschwingung und dem Kombinationszustand aus symmetrischer

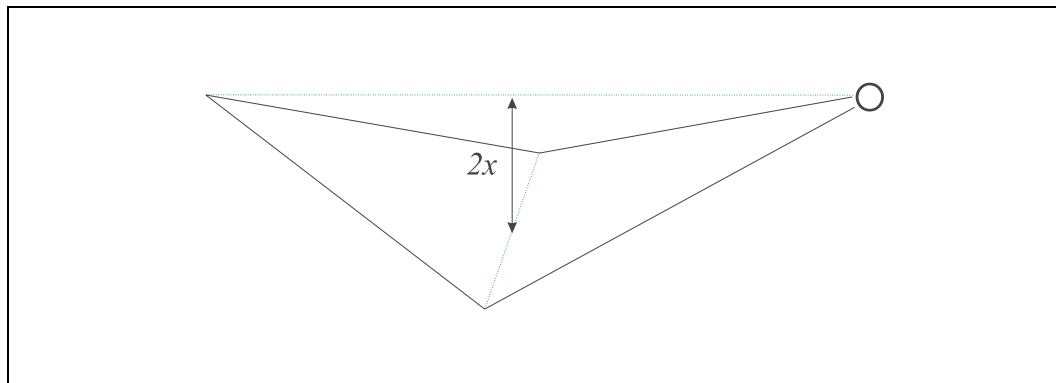


Abbildung 6.5 Definition der Ring-Puckering-Koordinate des Oxetan-Moleküls.

α -CH-Streckschwingung und Ring-Puckering-Schwingung aufzeigen.

An dieser Stelle erscheint es sinnvoll, die Nomenklatur der verschiedenen Schwingungsmoden einzuführen. Da in der vorliegenden Literatur gleiche Schwingungsmoden unterschiedlich bezeichnet werden, soll im Rahmen dieser Arbeit konsequent die von BÁNHEGY *et al.* [2] aufgeführten Bezeichnungen verwendet werden. Diese sind in der Tabelle 6.9 aufgeführt. Aufgrund der großen Zahl an Schwingungsmoden des Oxetan-Moleküls wird für die Bezeichnung der Schwingungszustände die in Kapitel 5 eingeführte Nomenklatur verwendet. Die Schwingungszustände des Oxetans werden somit im folgenden mit den Bezeichnungen der Schwingungsmoden beschrieben. Sind beispielsweise die Schwingungen ν_8 und ν_{14} angeregt so lautet die Bezeichnung des Schwingungs-Kombinationszustandes $(\nu_8 + \nu_{14})$. Ein Übergang vom Grundzustand in diesen Kombinationszustand wird somit beschrieben durch $(\nu_8 + \nu_{14}) - (GS)$ (GS, engl., Ground State).

Im Jahre 1972 verbesserten KYDD *et al.* [23] die Potentialfunktion der Ring-Puckering-Schwingung von Oxetan unter Verwendung einer quadratisch-quartischen Funktion

$$V(x) = 7.16 \cdot 10^5 x^4 - 6.58 \cdot 10^3 x^2, \quad (6.50)$$

wobei die Höhe der Barriere zur planaren Form zu $(15.1 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$ und die Lage des Schwingungsgrundzustandes zu 12.2 cm^{-1} oberhalb dieser Barriere berechnet wurde. Im gleichen Jahr wurde von WIESER *et al.* [24] erneut das FIR-Spektrum von Oxetan, aber auch das der Isotopomere α -D₂-, β -D₂-, α -, α' -D₄- und D₆-Oxetan aufgenommen. Es konnten dabei Übergänge bis zu dem elften angeregten Puckering-Schwingungszustand identifiziert werden. Die experimentell ermittelten Isotopenverhältnisse stimmten jedoch nicht sehr gut mit den aus dem Puckering-Modell (Annahme eines quartischen Oszillators) theoretisch berechneten Werten überein. Dies führten die Autoren darauf zurück, daß zum einen die Normalkoordinate der Puckering-Schwingung nicht exakt bekannt sei, zum anderen die effektiven reduzierten Massen eine nicht vernachlässigbare Abhängigkeit von der Puckering-Koordinate aufweisen. Die ermittelten Bandenlagen sind in der Tabelle 6.10 aufgeführt.

WIESER und DANYLUK [25] untersuchten im Jahre 1972 sowohl die β -CH₂-, die symmetrische und asymmetrische α -CH₂-Scherschwingungen als auch Kombinations- und Differenzbanden der Scherschwingungen mit der Ring-Puckering-Schwingung des Oxetans und einiger Isotopomere des Oxetan-Moleküls. Die Lage der symmetrischen α -CH₂-Scherschwignungs-Fundamentalen konnte zu $(1505.0 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden, das Bandenzentrum der β -CH₂-Scherschwingung wurde zu $(1452.0 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Aus der Lage der Kombinations- und Differenzübergänge folgerten die Autoren, daß diese Scherschwingungen einen sehr kleinen Einfluß auf die Poten-

Tabelle 6.9 Die berechneten Termwerte und Intensitäten (SCF/4-21G) der verschiedenen Schwingungsmoden von Oxetan [2].

Mode	Schwingung	Berechnete Wellenzahl /cm ⁻¹	Berechnete Intensität /(km/mole)
Symmetrierasse A₁			
ν_1	Ringdeformation	801	10.7
ν_2	symmetrische CO-Streck	903	18.3
ν_3	symmetrische CC-Streck	1 032	1.8
ν_4	symmetrische α -CH ₂ -Kipp	1 338	1.0
ν_5	β -CH ₂ -Scher	1 458	2.2
ν_6	symmetrische α -CH ₂ -Scher	1 511	0.4
ν_7	symmetrische β -CH-Streck	2 941	17.4
ν_8	symmetrische α -CH-Streck	2 959	12.3
Symmetrierasse B₂			
ν_9	antisymmetrische CC-Streck	940	7.2
ν_{10}	antisymmetrische CO-Streck	1 008	77.4
ν_{11}	antisymmetrische α -CH ₂ -Kipp	1 261	0.4
ν_{12}	β -CH ₂ -Kipp	1 274	14.7
ν_{13}	antisymmetrische α -CH ₂ -Scher	1 483	2.9
ν_{14}	symmetrische α -CH-Streck	2 935	105.9
Symmetrierasse B₁			
ν_{15}	Ring-Puckering	120	7.2
ν_{16}	β -CH ₂ -Pendel	740	0.6
ν_{17}	symmetrische α -CH ₂ -Pendel	1 097	4.4
ν_{18}	symmetrische α -CH ₂ -Torsion	1 197	1.8
ν_{19}	antisymmetrische α -CH-Streck	2 981	24.7
ν_{20}	antisymmetrische β -CH-Streck	3 010	71.0
Symmetrierasse A₂			
ν_{21}	antisymmetrische α -CH ₂ -Pendel	833	0.0
ν_{22}	antisymmetrische α -CH ₂ -Torsion	1 112	0.0
ν_{23}	β -CH ₂ -Torsion	1 235	0.0
ν_{24}	antisymmetrische α -CH-Streck	2 987	0.0

tialfunktion der Ring-Puckering-Schwingung haben. Das erste FTIR-Spektrum von Oxetan im FIR-Bereich wurde von JOKISAARI und KAUPPINEN [26] im Jahre 1973 aufgenommen. Die aufgrund einer relativ hohen instrumentellen Auflösung von mehr als 0.25 cm⁻¹ erzielte deutliche Verbesserung der Genauigkeit der ermittelten Bandenlagen der Ring-Puckering-Progression ermöglichte die Anpassung einer quadratisch-quartisch-sextischen Potentialfunktion der Form

$$V(\zeta) = 60 [-0.325 \zeta^2 + 0.1010 \zeta^4 + 1.45 \times 10^{-4} \zeta^6], \quad (6.51)$$

wobei ζ eine reduzierte, dimensionslose Koordinate

$$\zeta = \left(\frac{2\mu_{rm}k}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{4}} x \quad (6.52)$$

$$\begin{aligned} \hbar &= 1.054\,572\,66 \times 10^{-34} \text{ Js [27]}, \\ k &: \text{frei wählbare Konstante,} \\ \mu_{rm} &: \text{reduzierte Masse.} \end{aligned}$$

Tabelle 6.10 Bandenpositionen der Ring-Puckering-Übergänge des Oxetans und einiger Isotopomere von Oxetan.

$v'_{rp} \leftarrow v''_{rp}$	n -Oxetan ^{a)} $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	α -D ₂ -Oxetan ^{b)} $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	β -D ₂ -Oxetan ^{b)} $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	α, α' -D ₄ -Oxetan ^{b)} $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	D ₆ -Oxetan ^{b)} $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
1 \leftarrow 0	52.90 (05)	48.7	49.6	43.7	41.2
2 \leftarrow 1	89.56 (05)	81.7	83.5	73.4	69.2
3 \leftarrow 2	104.44 (10)	95.1	97.2	85.3	80.5
4 \leftarrow 3	117.95 (05)	107.2	109.6	96.1	90.7
5 \leftarrow 4	128.89 (10)	117.0	119.7	104.9	99.1
6 \leftarrow 5	138.42 (06)	125.5	128.5	112.6	106.2
7 \leftarrow 6	146.94 (05)	133.0	136.3	119.2	112.7
8 \leftarrow 7	154.65 (05)	139.9	143.4	125.3	118.3
9 \leftarrow 8	161.73 (07)	146.3	149.7	130.9	123.7
10 \leftarrow 9	168.25 (07)	152.0	155.7	136.4	128.7
11 \leftarrow 10	174.45 (10)	157.4		141.0	133.3

a): [26], b): [24]

darstellt (vgl. auch [1]). Die in der Tabelle 6.10 angegebenen Bandenpositionen konnten mit dieser Funktion innerhalb des Fehlerbereiches reproduziert werden.

Die im Jahre 1967 von UEDA und SHIMANOUCI [22] begonnen Messungen im CH-Streckschwingungsbereich wurden 1974 von WIESER *et al.* [17] durch IR- und Raman-Messungen im Bereich von 2 700 cm^{-1} bis 3 200 cm^{-1} ergänzt. Die von Ihnen erhaltenen IR-Übergänge sind in der Tabelle 6.11 aufgeführt. Neben dem n -Oxetan wurden ebenfalls Untersuchungen an den Isotopomeren α -D₂, β -D₂, α, α' -D₄ und D₆, sowohl in der Gasphase als auch von den festen Verbindungen bei 15 K, durchgeführt. Die von UEDA und SHIMANOUCI beobachtete FERMI-Typ-Resonanz zwischen dem Schwingungszustand der asymmetrischen α -CH₂-Streckschwingung ν_{19} und dem Kombinationszustand aus symmetrischer α -CH₂-Streckschwingung ν_{14} und Ring-Puckering-Schwingung $\nu_{15} \equiv \nu_{rp}$ konnte bestätigt werden. Die energetische Lage der Differenzbanden $(\nu_{14} + n \nu_{rp}) - [(n+1) \nu_{rp}]$ aus symmetrischer α -CH₂-Streckschwingung und Ring-Puckering-Schwingung bestätigte, daß diese Streckschwingung praktisch keinen Einfluß auf das Ring-Puckering-Schwingungspotential besitzt.

Im gleichen Jahr wurden ebenfalls Untersuchungen im Bereich der Mikrowellen betrieben. CRES-

Tabelle 6.11 IR-Banden von Oxetan im CH-Streckschwingungsbereich [17].

Übergang	Schwingung	Symmetrie	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Bandentyp
$(\nu_{14}) - (GS)$	sym. α -CH-Streck	B_2	2 887.1	b -Typ
$(\nu_8) - (GS)$	sym. α -CH-Streck	A_1	2 893.9	a -Typ
$(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$	sym. α -CH-Streck+RP ^{a)}	A_1	2 929.2 ^{a)}	c -Typ
$(\nu_{19} + n \nu_{rp}) - (n \nu_{rp})$	asym. α -CH-Streck+RP	B_1	2 938.3	c -Typ
$(\nu_{19}) - (GS)$	asym. α -CH-Streck ^{a)}	B_1	2 957.3 ^{a)}	c -Typ
$(\nu_{20}) - (GS)$	asym. β -CH-Streck	B_1	3 006.0	c -Typ

a): *Fermi*-Typ-Resonanz

Tabelle 6.12 Rotationskonstanten von Oxetan in Abhängigkeit vom Ring-Puckering-Schwingungszustand nach CRESWELL und MILLS [28].

v_{rp}	A /MHz	B /MHz	C /MHz
0	12 045.490 8 (81)	11 734.080 7 (81)	6 730.689 4 (81)
1	12 058.008 6 (96)	11 726.581 9 (96)	6 772.273 2 (96)
2	12 058.967 0 (63)	11 718.873 0 (63)	6 789.044 3 (63)
3	12 060.335 7 (92)	11 709.957 0 (92)	6 809.718 2 (92)
4	12 059.509 8 (94)	11 700.542 2 (94)	6 827.169 8 (94)
5	12 057.190 9 (88)	11 690.623 0 (88)	6 842.972 1 (88)

WELL und MILLS [28] führten beispielsweise Mikrowellenmessungen von Oxetan und verschiedenen Oxetan-Isotopomeren in einer mit Trockeneis gekühlten Zelle ($T=220$ K) im Frequenzbereich von 26.5 GHz bis 40 GHz durch. Die Datenanalyse unter Verwendung des Watson-Hamiltonians in der II' -Darstellung ergab Zentrifugalverzerrungsparameter bis zur sechsten Ordnung. In der Tabelle 6.12 sind die erhaltenen Rotationskonstanten aufgeführt. MALLINSON und ROBIETTE [29] führten im gleichen Frequenzbereich Messungen am α -D₂-Isotopomer durch und untersuchten die Abhängigkeit der Zentrifugalverzerrungskonstanten vom Puckering-Schwingungszustand.

In den darauffolgenden Jahren wurden mit den verschiedensten spektroskopischen und theoretischen Methoden Strukturbestimmungen von Oxetan vorgenommen. CRESWELL [30] ermittelte aus den im Schwingungsgrundzustand erhaltenen Rotationskonstanten verschiedener Oxetan-Isotopomere eine r_0 -Struktur, bei der die internen Koordinaten an die Trägheitsmomente angepaßt werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6.13 aufgeführt. LUGER und BUSCHMANN [31] kristallisierten hingegen Oxetan auf einem Vierkreis-Diffraktometer und führten eine Röntgenstruktur-Analyse in einem Temperaturbereich zwischen 90 K und 140 K durch. Sie stellten dabei fest, daß der Ring deutlich von einer planaren Anordnung abweicht und bei 90 K einen Diederwinkel von $8.7(2)^\circ$ aufweist.

Zu Beginn der 80er Jahre wurden auch *ab initio* -Berechnungen verwendet, um Strukturen und Schwingungsfrequenzen des Oxetans zu reproduzieren. BÁHENGY *et al.* [2] verwendeten –aus der heutigen Sicht – recht simple SCF-Rechnungen mit dem Basissatz 4-21 G. Die für die planare

Tabelle 6.13 Die Strukturparameter des Oxetan-Moleküls. γ ist der Bindungswinkel, r steht für den Kernabstand.

	r_0 -Struktur [30]	Kristallstruktur [31]	<i>ab initio</i> [2] SCF4-21 G	<i>ab initio</i> [32] SCF6-31G*
$r(\text{C-O})/\text{\AA}$	1.448 (5)	1.460 (1)	1.468	1.419
$r(\text{C-C})/\text{\AA}$	1.546 (5)	1.534 (2)	1.540	1.537
$r(\text{C}_\alpha\text{-H})/\text{\AA}$	1.092 (5)	0.97 (2)	1.083	1.084
$r(\text{C}_\beta\text{-H})/\text{\AA}$	1.087 (5)	0.97 (2)	1.083	1.082
$\gamma(\text{CCO}) /^\circ$	91.8 (10)	91.99 (7)	90.99	91.65
$\gamma(\text{COC}) /^\circ$	91.9 (10)	90.18 (8)	91.73	92.79
$\gamma(\text{CCC}) /^\circ$	84.6 (10)	84.79 (9)	86.29	
$\gamma(\text{HC}_\beta\text{C}) /^\circ$	109.6 (5)		109.91	

Tabelle 6.14 Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die beiden ersten angeregten Puckering-Zustände von Oxetan nach KUNZMANN [1].

	$v_{rp} = 0$	$v_{rp} = 1$	$v_{rp} = 2$
A / cm^{-1}	0.401 793 381 (14)	0.402 209 934 (14)	0.402 243 905 (40)
B / cm^{-1}	0.391 406 043 (14)	0.391 155 630 (14)	0.390 900 227 (40)
C / cm^{-1}	0.224 510 745 (14)	0.225 896 739 (13)	0.226 458 198 (49)
Δ_J / 10^{-7}cm^{-1}	1.654 98 (60)	1.665 49 (63)	1.616 38 (70)
Δ_{JK} / 10^{-8}cm^{-1}	-4.679 6 (83)	-2.157 69 (83)	-1.503 7 (16)
Δ_K / 10^{-7}cm^{-1}	1.523 35 (57)	3.224 96 (60)	2.612 6 (12)
δ_J / 10^{-8}cm^{-1}	5.481 39 (57)	5.381 5 (14)	5.592 2 (33)
δ_K / 10^{-8}cm^{-1}	-2.78 (30)	5.945 8 (31)	3.206 9 (70)
Φ_J / 10^{-13}cm^{-1}	8.7 (12)	8.0 (12)	9.11 (80)
Φ_{JK} / 10^{-13}cm^{-1}	9.0 (19)	-1.60 (20)	5.7 (13)
Φ_{KJ} / 10^{-13}cm^{-1}	5.2 (28)	1.07 (28)	
Φ_K / 10^{-12}cm^{-1}	-1.23 (29)	0.65 (21)	-0.70 (40)
ϕ_J / 10^{-13}cm^{-1}	1.08 (19)	1.12 (19)	2.47 (43)
ϕ_{JK} / 10^{-12}cm^{-1}	-1.041 (80)	0.344 (83)	-0.44 (12)
ϕ_K / 10^{-13}cm^{-1}	-1.60 (67)	8.01 (70)	10.4 (27)
G_v / cm^{-1}	0	52.920 318 (20)	142.579 818 (24)

Konformation erhaltenen Strukturparameter sind in der Tabelle 6.13 aufgeführt. Die berechneten Schwingungsfrequenzen und Intensitäten befinden sich in der Tabelle 6.9. MASTRYUKOV und BOGGS [32] führten im Jahre 1995 hingegen SCF-Berechnungen mit den komplexeren Polarisations-Basisätzen 6-31 G* durch, die ebenfalls Strukturparameter für die planare Form des Oxetans ergaben.

Im Jahre 1983 untersuchten KYDD *et al.* [33] die IR- und Raman-Spektren von *n*-Oxetan und von einigen Deuterium-Isotopomeren in einem spektralen Bereich von 500 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} . Die Untersuchungen wurden an gasförmigen Oxetan und an Oxetan in einer Argon-Matrix bei 15 K durchgeführt. Die Messungen zeigten, daß die von BÁHENGÝ *et al.* berechneten Termwerte maximale Abweichungen von 5 % aufweisen. Die Mehrzahl der berechneten Schwingungstermwerte weichen sogar nur rund 1 % vom experimentell ermittelten Wert ab. Weitere neuere Arbeiten am Oxetan stammen von LESARRI *et al.* [34] im Bereich der Millimeterwellen zwischen 80 GHz und 250 GHz. Sie bestimmten das permanente Dipolmoment von Oxetan entlang der *a*-Achse zu 1.944 (3) D. TURNBULL *et al.* [35] untersuchten hingegen die Obertöne der CH-Streckschwingungen zwischen 5600 cm^{-1} und 18800 cm^{-1} .

Die ersten rotationsaufgelösten Messungen der Bandensysteme der Ring-Puckering-Schwingung wurden von KUNZMANN [1] im Jahre 1998 am Molekülspektroskopischen Laboratorium der Justus-Liebig-Universität Gießen mit dem hochauflösenden Bruker IFS 120 HR-Spektrometer durchgeführt. Durch die Verwendung einer kühlbaren Absorptionszelle, die bei rund 203 K betrieben wurde, konnte die *K*-Struktur der intensiven Q-Zweige aufgelöst und analysiert werden. Zusammen mit den Mikrowellendaten von CRESWELL und MILLS [28] und den Millimeterwellenübergängen von LESARRI *et al.* [34] konnten für den Grundzustand und die ersten beiden angeregten Puckering-Zustände spektroskopische Konstanten des in A-Reduktion verwendeten Watson-Hamiltonoperators in der I^r -Darstellung angepaßt werden. Die ermittelten Konstanten sind in der Tabelle 6.14 aufgeführt.

6.3 Messung des FTIR-Spektrums von Oxetan im mittleren Infrarot

Wie bereits eingehend in der Einleitung dieses Kapitels dargelegt wurde, ist aufgrund der energetisch sehr tiefliegenden Ring-Puckering-Schwingung des Oxetan-Moleküls im CH-Streckschwingungsbereich um $3\,000\text{ cm}^{-1}$ eine Vielzahl von Rotations-Vibrationsübergängen aus dem Grundzustand und angeregten Zuständen der Ring-Puckering-Schwingung zu erwarten. Sowohl die leichte Verdampfbarkeit von Oxetan als auch die aus *ab initio*-Berechnungen ermittelten Intensitäten verschiedener CH-Streckschwingungen erschienen erfolgversprechende FTIR-Experimente an Oxetan-Molekularstrahlen zu ermöglichen.

Zur Aufnahme des FTIR-Spektrums von Oxetan in der 3 m-Zelle wurde über einen Young-Hahn 0.29 mbar an Oxetan aus einem Vorratskolben in die bei Raumtemperatur ($T = 298\text{ K}$) temperierte Zelle verdampft. Unter statischen Meßbedingungen wurden insgesamt 60 Scans mit einer instrumentellen Auflösung von 0.004 cm^{-1} gemittelt. Im Vergleich hierzu beträgt die Doppler-Verbreiterung bei $3\,000\text{ cm}^{-1}$ und Raumtemperatur rund $4.8 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$. Als Strahlungsquelle wurde die Wolfram-Lampe verwendet, wobei der Aperturdurchmesser auf 1.3 mm begrenzt wurde. Die genauen Meßbedingungen sind explizit in der Tabelle 6.15 aufgeführt.

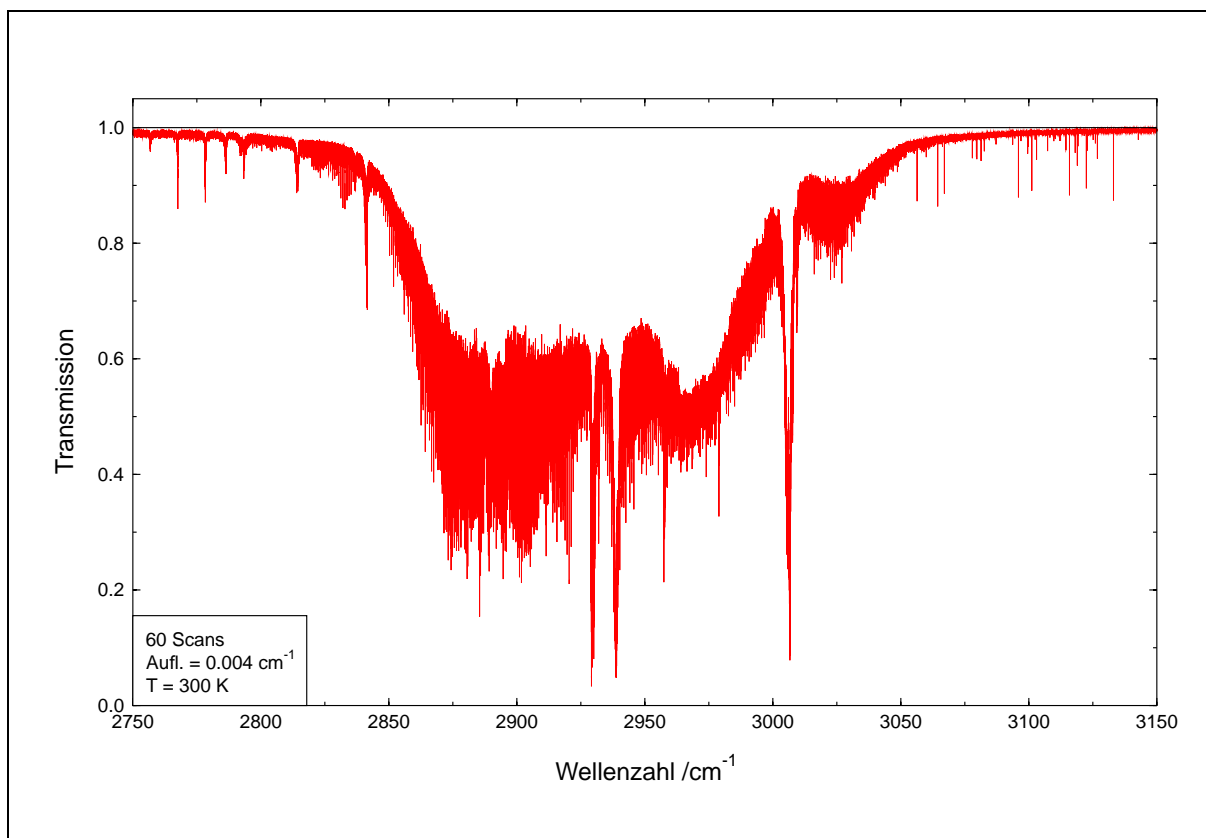


Abbildung 6.6 Das FTIR-Spektrum des Oxetans zwischen $2\,750\text{ cm}^{-1}$ und $3\,150\text{ cm}^{-1}$. Das Oxetan befand sich in der 3 m-Absorptionszelle bei einer Temperatur von rund 298 K . Der Substanzdruck betrug 0.29 mbar , die instrumentelle Auflösung wurde mit 0.004 cm^{-1} etwas größer als die bei dieser Temperatur errechnete Doppler-Verbreiterung von 0.0048 cm^{-1} gewählt. Insgesamt wurden 60 Scans aufgenommen. Die in dem Spektrum eingezeichnete schwarze Linie kennzeichnet den zu erwartenden Verlauf der Basislinie und verdeutlicht, daß aufgrund der hohen Liniendichte die CH-Streckschwingungs-Bandensysteme kaum aufgelöst sind.

Tabelle 6.15 Instrumentelle Parameter zur Aufnahme der Infrarot-Spektren von Oxetan.

	2 750 cm^{-1} bis 3 100 cm^{-1}
Strahlungsquelle	Wolfram-Lampe
Apertur	1.3 mm
Meßbereich	1 975 - 3 949 cm^{-1}
Strahlenteiler	Si:CaF ₂
Detektor	InSb-Halbleiter
opt. Filter	#6, 2 700 – 3 600 cm^{-1}
elektronische Filter	2 488 – 4 107 cm^{-1}
Fenster	CaF ₂
instrum. Auflösung	0.004 cm^{-1}
Anzahl der Scans	60

Das für Oxetan in diesem spektralen Bereich erhaltene Interferogramm wurde auf die bereits in Kapitel 5.5.1 geschilderte Weise aufgearbeitet und in ein Transmissions-Spektrum überführt, das den Namen ZTJETA1S.1 trägt und sich unter Oxetan.a.zip im Verzeichnis FTIR/ZELLE/Oxetan auf einer separaten *Compact Disc* befindet. Die Kalibration des Transmissionsspektrums wurde anhand von OCS-Linienpositionen [36] durchgeführt. Das Dokumentationsfile ZTJETAN.CAL der Kalibration befindet sich ebenfalls auf der beigelegten *Compact Disc*. Die Kalibrationsparameter sind in der Tabelle 6.16 aufgelistet. Eine Auflistung sämtlicher Dateinamen der Hintergrundspektren, der einzelnen Meßblöcke, der Kalibrationsdateien, der Peaklisten und der Transmissionfiles finden sich im Anhang E. Diese Files befinden sich auf der beigelegten *Compact Disc*.

Zur Aufnahme des FTIR-Spektrums eines Oxetan-Molekularstrahles wurde Oxetan unter einem statischen Druck von rund 250 mbar ohne Zusatz eines Trägergases expandiert. Um möglicherweise die *K*-Substruktur und die Asymmetrieaufspaltung der Banden auflösen zu können, wurde zur Minimierung der Dopplerverbreiterung die Schlitzdüse zur Expansion verwendet. Es zeigte sich jedoch, daß eine Erhöhung der instrumentellen Auflösung keinen nennenswerten Informationsgewinn brachte, so daß wiederum mit einer Auflösung von 0.004 cm^{-1} gemessen wurde, um den Substanzverbrauch zu minimieren.

Insgesamt wurden 50 Scans gemittelt. Die experimentellen Bedingungen entsprechen den in Tabelle 6.15 aufgeführten. Das berechnete Transmissions-Spektrum, das den Namen ZTJETA1S.1 trägt, befindet sich im Verzeichnis FTIR/Jet/Oxetan auf der beigelegten *Compact Disc*. Die Kalibration wurde wiederum mit tabellierten OCS-Linienpositionen [36] durchgeführt. Die Kalibrationsparameter sind in der Tabelle 6.16 aufgeführt. Eine Auflistung sämtlicher Dateinamen der Hintergrundspektren, der einzelnen Meßblöcke, der Kalibrationsdateien, der Peaklisten und der Transmissionfiles finden sich wiederum im Anhang E. Diese Files befinden sich auf der beigelegten *Compact Disc*.

In der Abbildung 6.6 ist das bei Raumtemperatur erhaltene Transmissionsspektrum von Oxetan dargestellt. Das FTIR-Spektrum des Oxetan-Jets wird im Detail im nächsten Kapitel diskutiert.

Tabelle 6.16 Parameter zur Kalibration der Transmissionsfiles ZTJETAIS.1 und ZTJETALS.1.

	ZTJETAIS.1	ZTJETALS.1.
Kalibrationsdatei	: ztjetan.cal	ztjetan.cal
Kalibration	: OCS (extern), 22 OCS-Linien, von 2 897 – 2 932 cm ⁻¹	OCS (extern), 22 OCS-Linien, von 2 897 – 2 932 cm ⁻¹
Kalibrationsfaktor	: 1.000 001 348 0 (10)	1.000 001 348 0 (10)
Standardabweichung der Anpassung /cm ⁻¹	: 6.98 × 10 ⁻⁶	6.98 × 10 ⁻⁶ cm ⁻¹

6.4 Zuordnung der Rotations-Vibrationsübergänge

In der Abbildung 6.7 ist ein Ausschnitt des aufgenommenen FTIR-Spektrums des Oxetan-Molekularstrahls im Bereich von 2 840 cm⁻¹ bis 3 010 cm⁻¹ dargestellt. Die Rotationstemperatur wurde nach Gleichung (4.39) zu (50 ± 6) K bestimmt, so daß praktisch sämtliche Banden vollständig rotationsaufgelöst gemessen werden konnten. Die von WIESER *et al.* [17] angegebenen Bandenzentren der verschiedenen Schwingungsmoden im Bereich von 2 880 cm⁻¹ bis 3 010 cm⁻¹ konnten bis auf das Bandenzentrum der symmetrischen α -CH-Streckschwingung ν_8 , die entweder von der symmetrischen α -CH-Streckschwingung mit B_2 -Symmetrie ν_{14} überlagert ist oder aber einfach zu intensitätsschwach ist, problemlos zugeordnet werden. Die ermittelten Bandenzentren sind in der Tabelle 6.17 aufgeführt.

In der Abbildung 6.8 ist zunächst eine Übersicht der Bande $(\nu_{14}) - (GS)$ dargestellt, die aus zeitlichen Gründen noch nicht analysiert werden konnte. Es handelt sich um eine *b*-Typ Bande, die einen Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der symmetrischen α -CH-Streckschwingung mit B_2 -Symmetrie beinhaltet. Wie man erkennt, ist das Spektrum des Oxetan-Molekularstrahls vollständig aufgelöst und man erkennt das Zentrum dieser Bande um 2 887.7 cm⁻¹. Hinweise auf die Bande der symmetrischen α -CH-Streckschwingung ν_8 konnten nicht erhalten werden. Das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum ist durch starke Überlagerungen von Absorptionslinien gekennzeichnet, wobei aus dem nicht aufgelösten Untergrund die Spitzen verschiedener Absorptionslinien herausragen.

Die Abbildung 6.9 zeigt hingegen einen Ausschnitt der *c*-Typ Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$, die im Rahmen dieser Arbeit analysiert wurde. Es handelt sich um einen Übergang vom Grundzustand in den Kombinationszustand aus einfach angeregter Ring-Puckering-Schwingung und der symmetrischen α -CH-Streckschwingung mit der Symmetrie A_1 . Eingezeichnet ist die aus dem Molekularstrahlspektrum gewonne *J*-Zuordnung im Bereich des P- und des R-Zweiges. Wie anhand der Abbildung 6.10 zu erkennen ist, besitzt das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum im Bereich von $J = 2$ bis $J = 8$ im P-Zweig der Bande keine klar interpretierbare Struktur. Diese ist nur im Jet-Spektrum deutlich zu erkennen. Nur in kleinen spektralen Bereichen des P- und R-Zweiges weisen beide Spektren eine vergleichbare klare Strukturierung der Subbanden auf. In der Abbildung 6.11 ist solch ein Bereich im P-Zweig zwischen 2 920.2 cm⁻¹ und 2 922.2 cm⁻¹ abgebildet. In beiden Spektren sind für jeden *J*-Wert zentral starke Absorptions-Linien zu erkennen. Die aufgrund der Asymmetrie und der Zentrifugalverzerrung des Moleküls bedingte K-Strukturierung der einzelnen Subbanden ist jedoch wesentlich besser in dem Molekularstrahlspektrum aufgelöst. Allerdings ist auch in diesem Spektrum die Aufspaltung der Absorptionslinien nicht vollkommen aufgelöst.

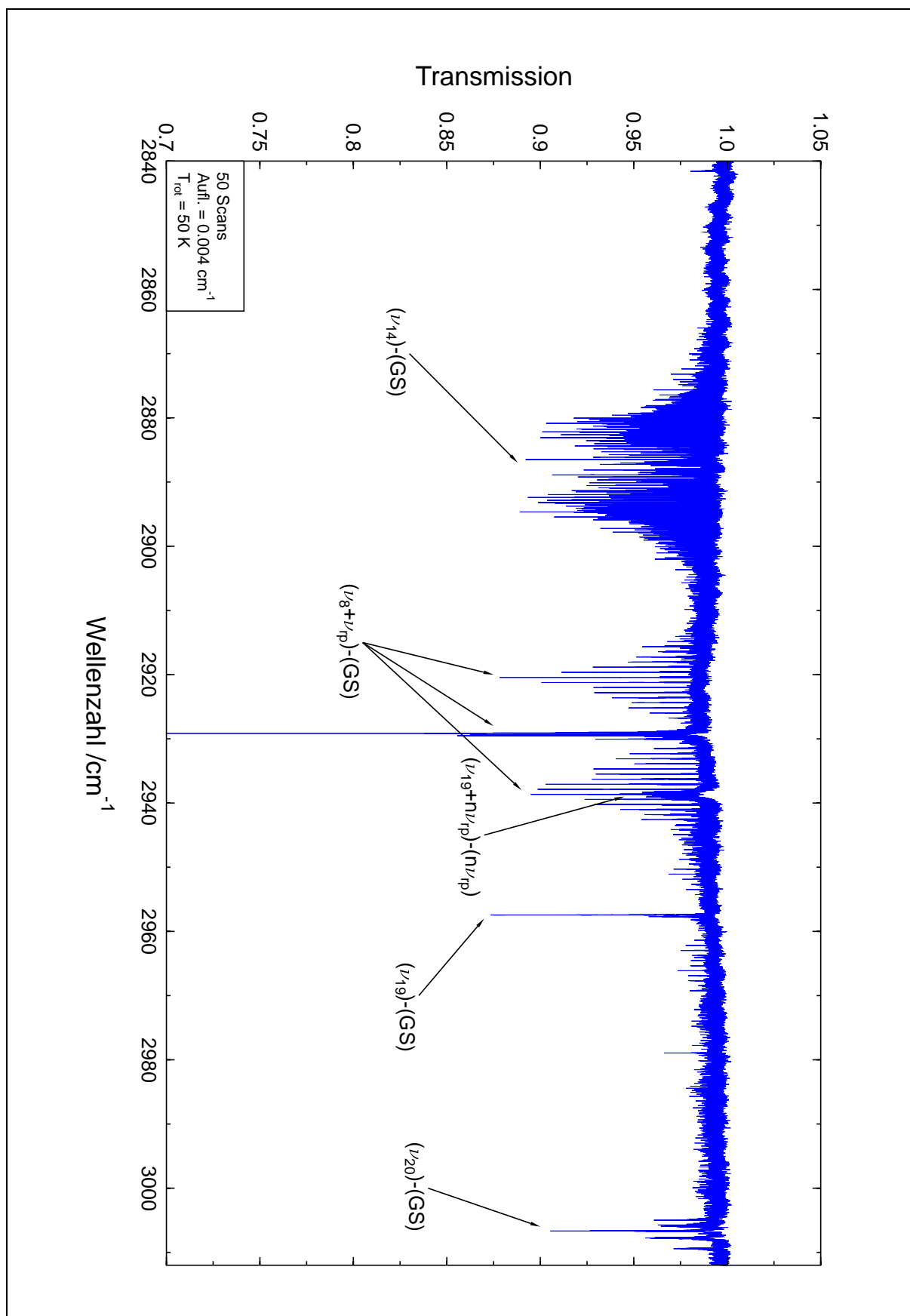


Abbildung 6.7 FTIR-Spektrum von Oxetan, das durch die Edelstahl-Schlitzdüse expandiert wurde. Expansionsdruck P_0 : 250 mbar, Rotationstemperatur T_{rot} : (50 ± 6) K. Insgesamt wurden 50 Scans aufgenommen bei einer instrumentellen Auflösung von 0.0040 cm^{-1} . Die Zuordnungen der Banden nach WIESER *et al.* [17] sind eingezeichnet.

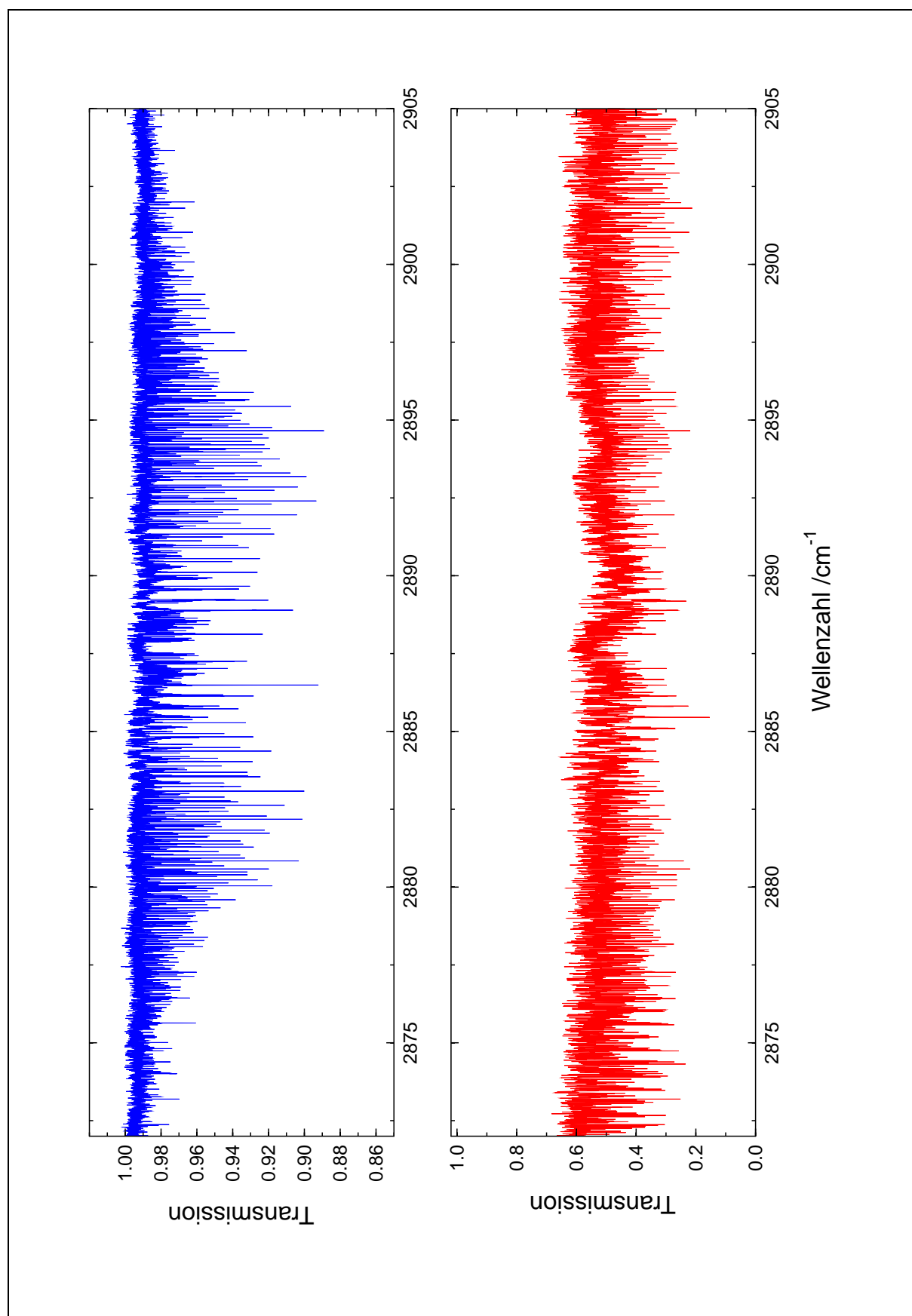


Abbildung 6.8 Ausschnitt der Bande $(\nu_{14})-(GS)$ von Oxetan. Blau dargestellt ist das FTIR-Spektrum des Oxetan-Molekularstrahls, rot gezeichnet das bei Raumtemperatur erhaltene FTIR-Spektrum.

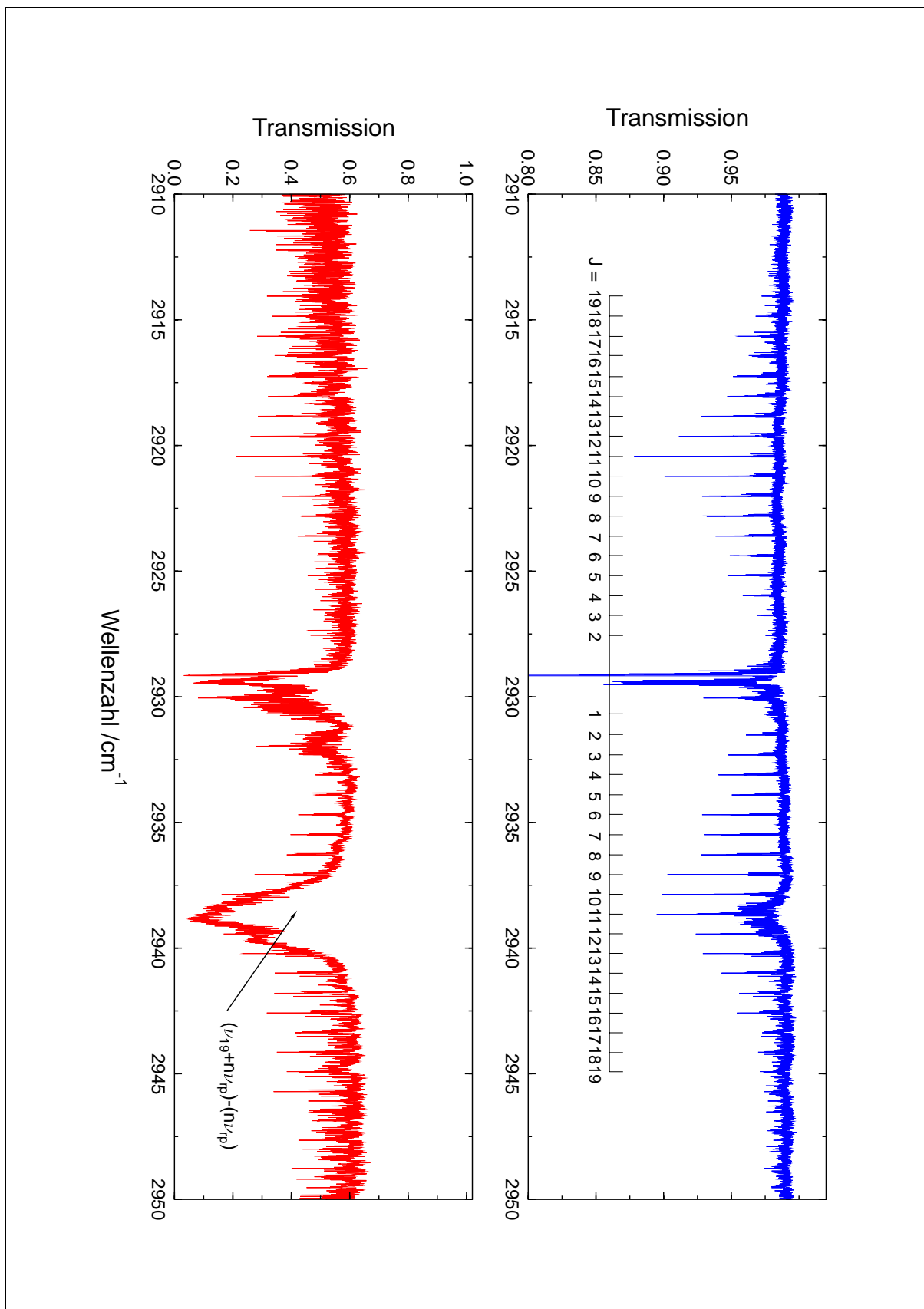


Abbildung 6.9 Ausschnitt der Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan. Blau dargestellt ist das FTIR-Spektrum des Oxetan-Molekularstrahls. Eingezeichnet ist J -Zuordnung im P- und R-Zweig der Bande. Die schwache, nicht vollständig aufgelöste Absorption um 2940 cm^{-1} stammt von *hot bands* $(\nu_{19} + n\nu_{rp}) - (n\nu_{rp})$. Rot abgebildet ist wiederum das bei Raumtemperatur erhaltene FTIR-Spektrum in diesem Bereich.

Tabelle 6.17 Ermittelte Bandenlagen von Oxetan im CH-Streckschwingungsbereich.

Übergang	Schwingung	Symmetrie	$\tilde{\nu}$ /cm ⁻¹	Bandentyp
$(\nu_8) - (\nu_{rp})$	sym. α -CH-Streck-RP	A_1	2 841.61	<i>c</i> -Typ
$(\nu_{14}) - (GS)$	sym. α -CH-Streck	B_2	2 887.71	<i>b</i> -Typ
$(\nu_8) - (GS)$	sym. α -CH-Streck	A_1	-	<i>a</i> -Typ
$(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$	sym. α -CH-Streck+RP ^{a)}	A_1	2 929.17 ^{a)}	<i>c</i> -Typ
$(\nu_8 + 2\nu_{rp}) - (\nu_{rp})$	sym. α -CH-Streck+RP ^{a)}	A_1	2 929.51 ^{a)}	<i>c</i> -Typ
$(\nu_8 + 3\nu_{rp}) - (2\nu_{rp})$	sym. α -CH-Streck+RP ^{a)}	A_1	2 930.06 ^{a)}	<i>c</i> -Typ
$(\nu_{19} + n\nu_{rp}) - (n\nu_{rp})$	asym. α -CH-Streck+RP	B_1	2 938.7	<i>c</i> -Typ
$(\nu_{19}) - (GS)$	asym. α -CH-Streck ^{a)}	B_1	2 957.44 ^{a)}	<i>c</i> -Typ
$(\nu_{20}) - (GS)$	asym. β -CH-Streck	B_1	3 006.67	<i>c</i> -Typ

a): *Fermi*-Typ-Resonanz

Die Abbildung 6.12 zeigt weiterhin einen vergrößerten Ausschnitt der Banden $(\nu_{19}) - (GS)$, ein Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der asymmetrischen α -CH-Streckschwingung der Symmetrie B_1 , und $(\nu_{20}) - (GS)$, einem Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der asymmetrischen β -CH-Streckschwingung mit der Symmetrie B_1 , die im Rahmen dieser Arbeit nicht analysiert wurden. Auch hier weist das Spektrum des kalten Oxetans eine wesentlich klarere Strukturierung dieser *c*-Typ Banden auf im Vergleich zu dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum.

Aus praktischen Gründen wurde die intensivste *c*-Typ-Bande des FTIR-Spektrums um 2 929 cm⁻¹ näher betrachtet. Diese ist in den Abbildungen 6.7 und 6.9 bis 6.11 dargestellt. Nach WIESER *et al.* [17] handelt es sich um einen Übergang vom Grundzustand in den Kombinationszustand der symmetrischen α -CH-Streckschwingung ν_8 und der Ring-Puckering-Schwingung ν_{rp} . Da das Oxetan-Molekül sehr einem oblaten symmetrischen Kreisel ähnelt—es besitzt nach RAY einen Asymmetrieparameter von rund $\kappa = 0.883$ —entspricht die *c*-Typ-Bande vom Aussehen einem Parallel-Übergang eines oblaten symmetrischen Kreisels mit einem P-, Q- und R-Zweig, die eine *K*-Substruktur aufweisen. Die Auswahlregeln für die Rotations-Schwingungsübergänge lauten:

$$\Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4, \dots, \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \text{ und } \Delta J = 0, \pm 1,$$

wobei die Übergänge mit $\Delta K_c = 0$ und $\Delta K_a = \pm 1$ am intensivsten sind. Die betrachteten Subbanden der Rotations-Puckering-Schwingungsübergänge werden in Anlehnung an MULLIKEN [39] mit dem Symbol

$$(\Delta K_c)(\Delta J)_{K''}$$

beschrieben, wobei zusätzlich die Änderung der K_a -Quantenzahl angegeben werden kann. Die besagte *c*-Typ-Bande erstreckt sich sowohl im P- als auch im R-Zweig bis rund $J'' = 19$ (vgl. Abbildung 6.9).

Nachdem die *J*-Zuordnung praktisch sofort anhand des Molekularstrahlspektrums erfolgt war, wurden erste Versuche zur Zuordnung der *K*-Substruktur durch Berücksichtigung der von ALLEN und CROSS [37] tabellierten relativen Intensitäten von Übergängen asymmetrischer Kreisel, der Population der verschiedenen *K*-Subzustände und der Spinstatistik (Tabelle 6.8) unternom-

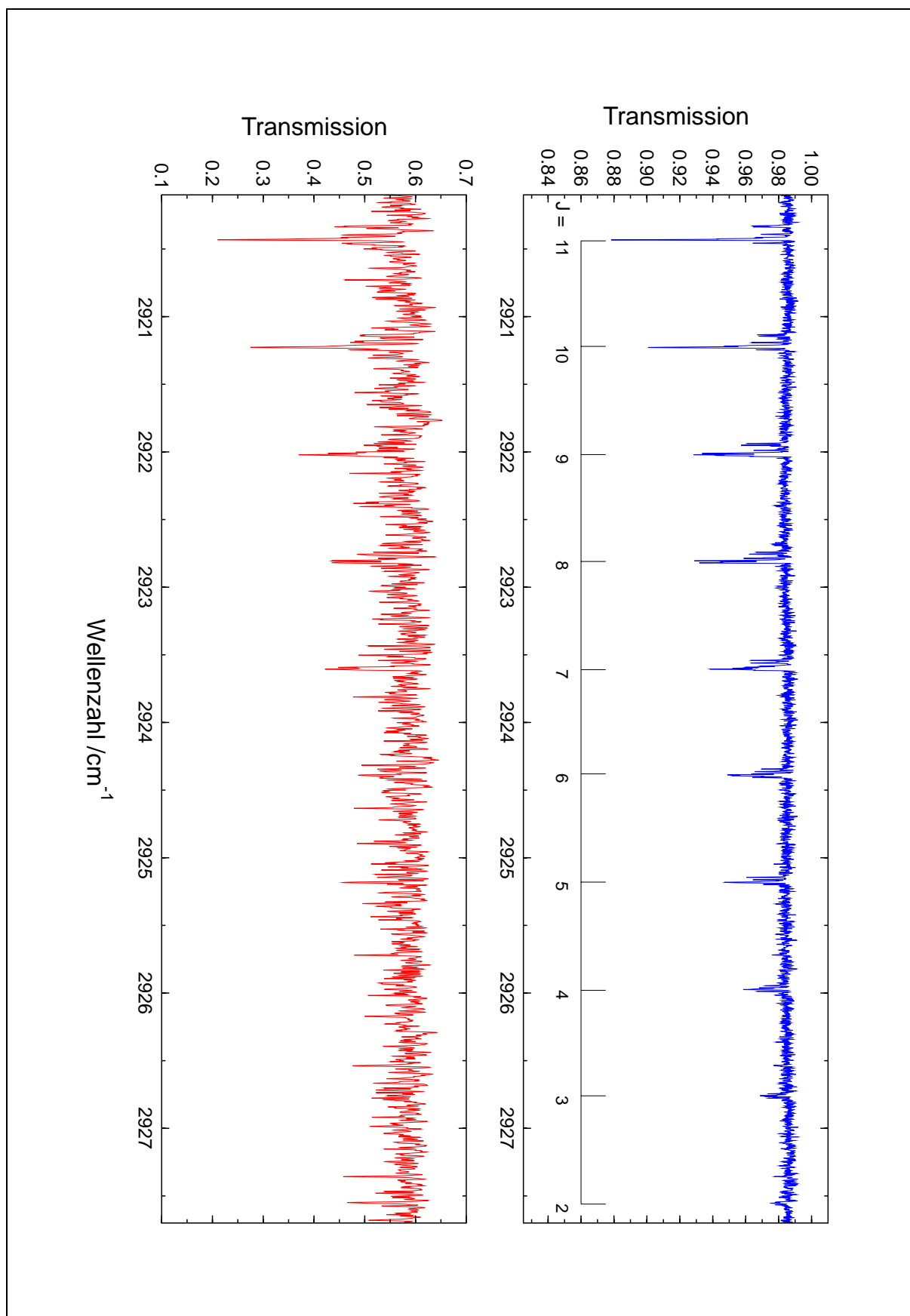


Abbildung 6.10 Ausschnitt aus dem P-Zweig der Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan. Blau dargestellt ist das FTIR-Spektrum des Oxetan-Molekularstrahls. Eingezeichnet ist J -Zuordnung in diesem Bereich. Instrumentelle Auflösung: 0.0040 cm^{-1} . Rot abgebildet ist wiederum das bei Raumtemperatur erhaltene Spektrum. Instrumentelle Auflösung 0.0040 cm^{-1} , Doppler-Verbreiterung: 0.0048 cm^{-1} .

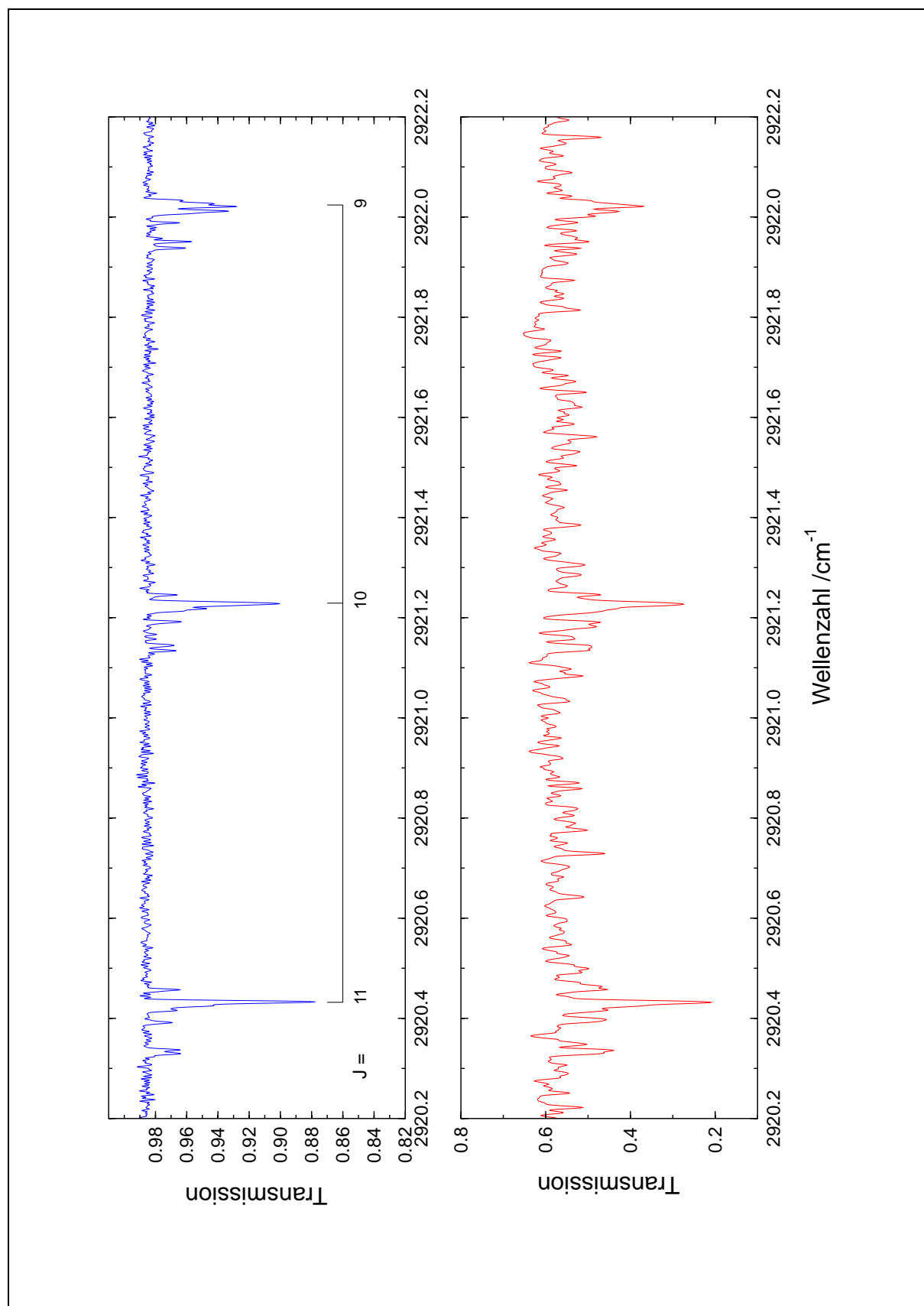


Abbildung 6.11 Vergrößerter Ausschnitt des P-Zweiges der Bande $(\nu_s + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan. Blau dargestellt ist wiederum das FTIR-Spektrum des Oxetan-Molekularstrahls. Eingezeichnet ist J -Zuordnung in diesem Bereich. Instrumentelle Auflösung: 0.0040 cm^{-1} . Rot abgebildet ist wiederum das bei Raumtemperatur erhaltene Spektrum in diesem Bereich. Instrumentelle Auflösung 0.0040 cm^{-1} , Doppler-Verbreiterung: 0.0048 cm^{-1} .

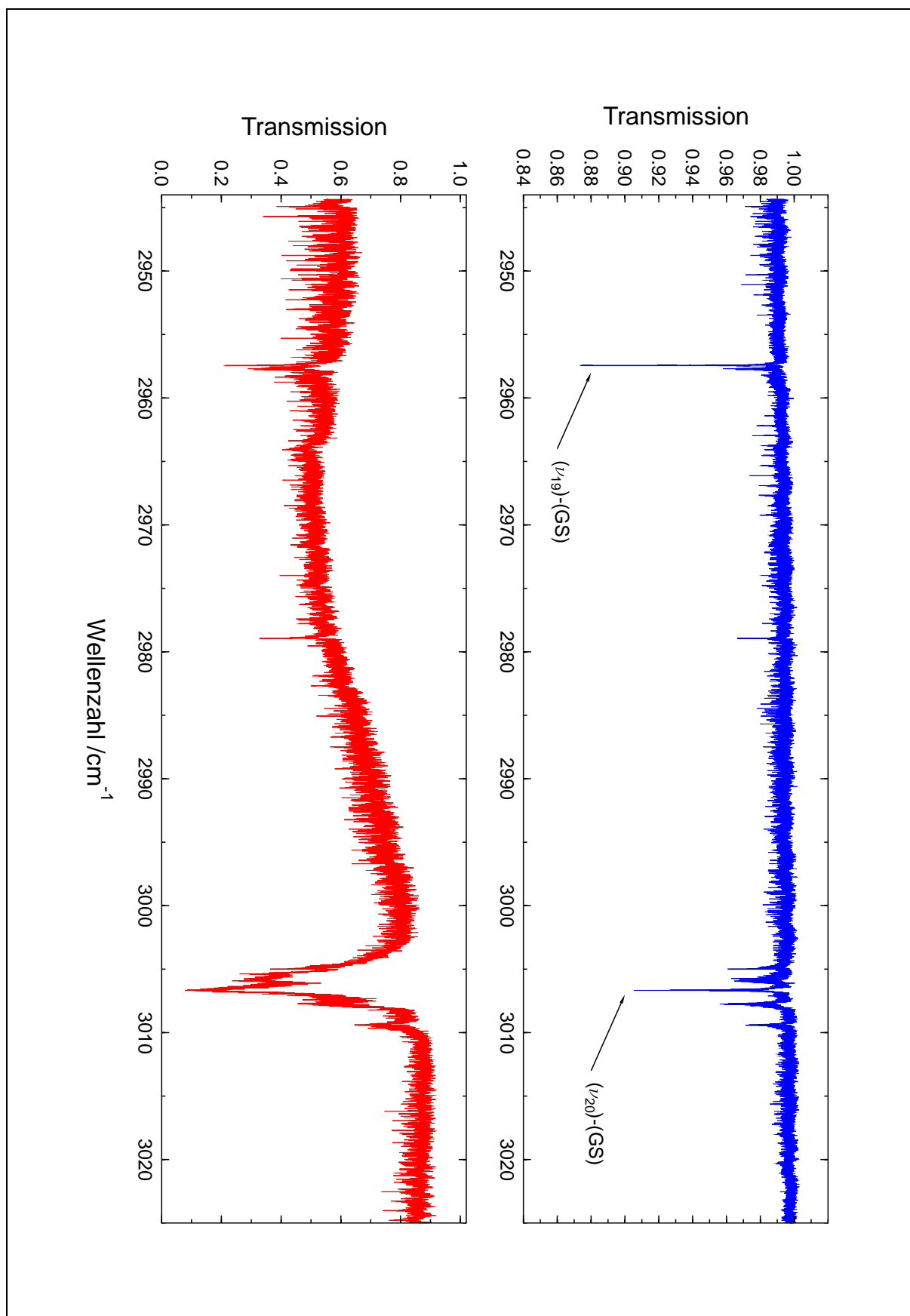


Abbildung 6.12 Ausschnitt der Banden $(\nu_{19})-(GS)$ und $(\nu_{20})-(GS)$ von Oxetan. Blau dargestellt ist das FTIR-Spektrum des Oxetan-Molekularstrahls, rot gezeichnet das bei Raumtemperatur erhaltene FTIR-Spektrum.

Tabelle 6.18 Peaklisten der $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ -Bande von Oxetan.

Filename	Wellenzahlenbereich
oxetanjet1.txt	2 915.0 – 2928.4 cm ⁻¹
oxetanjet2.txt	2 928.4 – 2930.0 cm ⁻¹
oxetanjet3.txt	2 930.0 – 2942.0 cm ⁻¹

men. Die berechneten relativen Intensitäten der verschiedenen P- und R-Zweig-Übergänge des Typs $(J \pm 1)_{(K_a \pm 1), K_c} - J_{K_a, K_c}$ wurden mit den experimentell ermittelten Werten verglichen und auf eine Übereinstimmung hin untersucht. Diese Versuche blieben jedoch erfolglos, da zum einen offensichtlich der Betrag der Asymmetrieaufspaltung der K -Subzustände zu ungenau bekannt war, zum anderen die meisten Subbanden sich stark überlagern. Die starken Überlagerungen manifestieren sich beispielsweise in einem starken Q-Zweig-Peak, der sich aus den verschiedenen Q-Zweigen der Subbanden zusammensetzt. In der Abbildung 6.13 ist ein Ausschnitt aus den erhaltenen Spektren im Bereich des Q-Zweiges dargestellt. Im Spektrum des kalten Oxetans ist neben den Q-Zweigen der Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ auch Q-Zweige der *hot bands* $(\nu_8 + 2\nu_{rp}) - (\nu_{rp})$ und $(\nu_8 + 3\nu_{rp}) - (2\nu_{rp})$ zu erkennen.

Die Zuordnung der Rotations-Vibrations-Übergänge erfolgte mit Hilfe des Loomis-Wood Programmes LW51 (vgl. Kapitel 5). Das Bandenzentrum der betrachteten c -Typ-Bande wurde mit 2 929.17 cm⁻¹ angenommen, und die vom Programm benötigte Rotationskonstante B''_{ps} des unteren Zustandes wurde approximativ aus den Rotationskonstanten des Grundzustandes [1] mit $B''_{ps} \approx (A'' + B'')/2$ zu 0.396 60 cm⁻¹ berechnet. Der Parameter ΔB_{ps} wurde nun so lange verändert, bis einzelne K -Subbanden zu erkennen waren. Es stellte sich jedoch recht schnell heraus, daß die K -Substruktur nur unzureichend aufgelöst war, so daß diese Bande mit der Peakfinder-Routine der Spektroskopiesoftware HILRAPSS99 [38] bearbeitet wurde (vgl. Kapitel 5), die unter der MATHEMATICA¹-Benutzeroberfläche läuft.

Dieses Programm ermöglicht es, einzelne Rotations-Vibrations-Linien in Bereichen, die durch die Überlagerung von verschiedenen Absorptionslinien nicht vollständig aufgelöst sind, zu identifizieren. Als Startinformation benötigt es den Typ der Linienprofilfunktion, die minimale Transmission der schwächsten Rotations-Vibrations-Linien, und die Halbwertsbreite einer vollständig aufgelösten Absorptionslinie. Zudem muß ein Bereich um eine Linie vorgegeben werden, der gefittet werden soll. Mit diesen Informationen wird ein berechnetes Spektrum an das experimentelle Spektrum angepaßt, so daß die Abweichungen minimal werden. Als Linienprofilfunktion wurde in einer ersten Näherung die Doppler-Funktion verwendet. Die Halbwertsbreite der Linien wurde aus Rotations-Vibrations-Linien der b -Typ-Bande der Schwingung ν_{14} zu (0.0046 ± 0.0004) cm⁻¹ festgelegt. Das Ergebnis der Anpassung für den Bereich des Q-Zweiges ist in der Abbildung 6.14 dargestellt.

Wie man deutlich erkennt, wird das gemessene Spektrum sehr gut durch das berechnete wiedergegeben. Die Abweichung zwischen beiden wird durch die schwarze Kurve beschrieben. Die ermittelten Rotations-Vibrations-Linien sind ebenfalls eingezeichnet. Zur Kontrolle der mit dem Programm HILRAPSS99 durchgeführten Anpassung im Bereich der stark überlagerten Q-Zweige, wurde zu einem späteren Zeitpunkt zusätzlich ein Fit durchgeführt, bei dem die Positionen der stärksten erkennbaren Absorptionslinien, die später aus den Vorhersagen eindeutig zugeordnet

¹MATHEMATICA Version 3.0, Wolfram Research Inc.

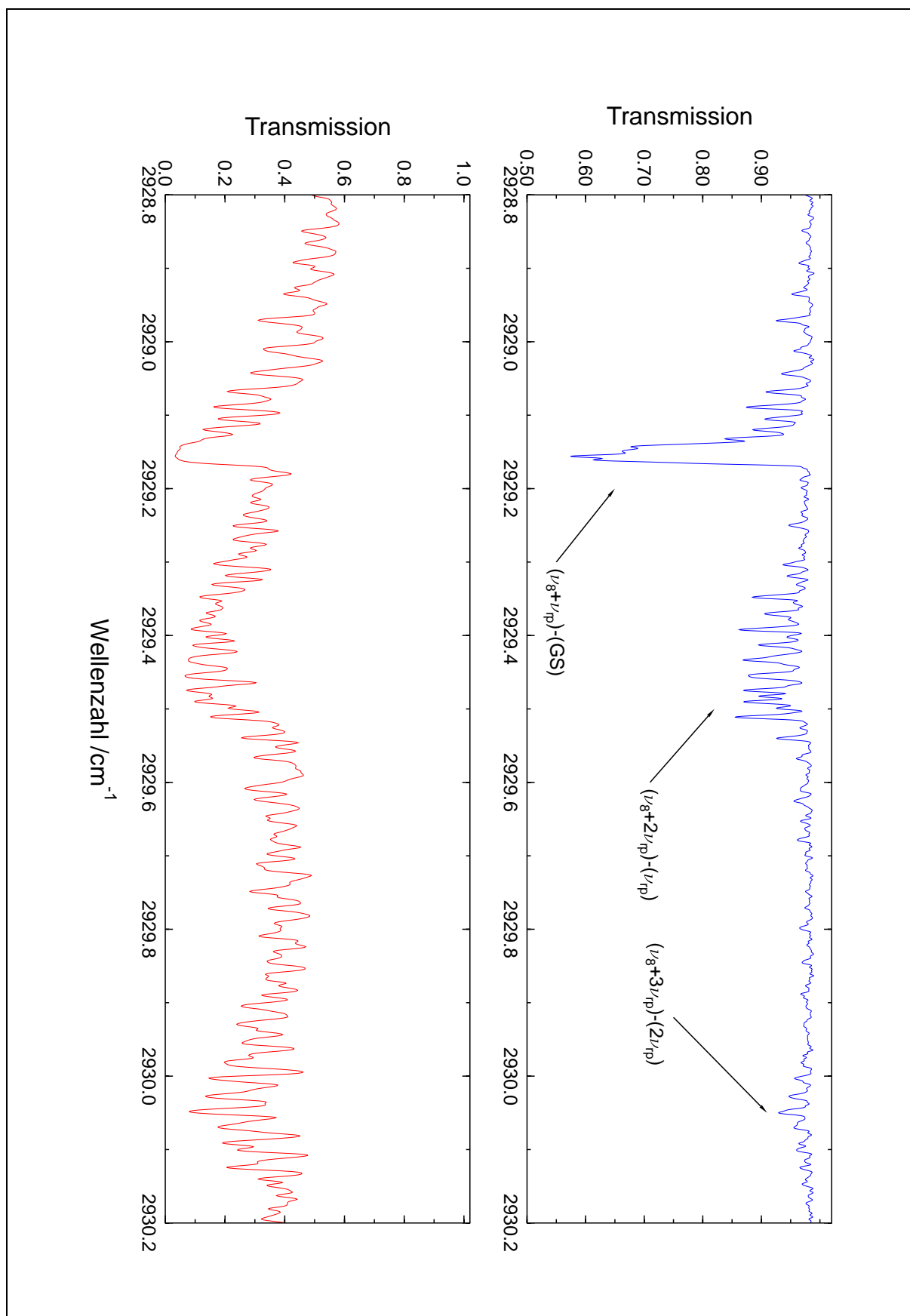


Abbildung 6.13 Ausschnitt aus dem Bereich der Q-Zweige der Bande $(\nu_8 + \nu_{8p}) - (GS)$ von Oxetan. Blau dargestellt ist das FTIR-Spektrum des Oxetan-Molekularstrahls. Neben den Q-Zweigen der Bande $(\nu_8 + \nu_{8p}) - (GS)$ sind ebenfalls die Q-Zweige der *hot bands* $(\nu_8 + 2\nu_{8p}) - (\nu_{8p})$ und $(\nu_8 + 3\nu_{8p}) - (2\nu_{8p})$ zu erkennen. Rot abgebildet ist wiederum das bei Raumtemperatur erhaltene Spektrum.

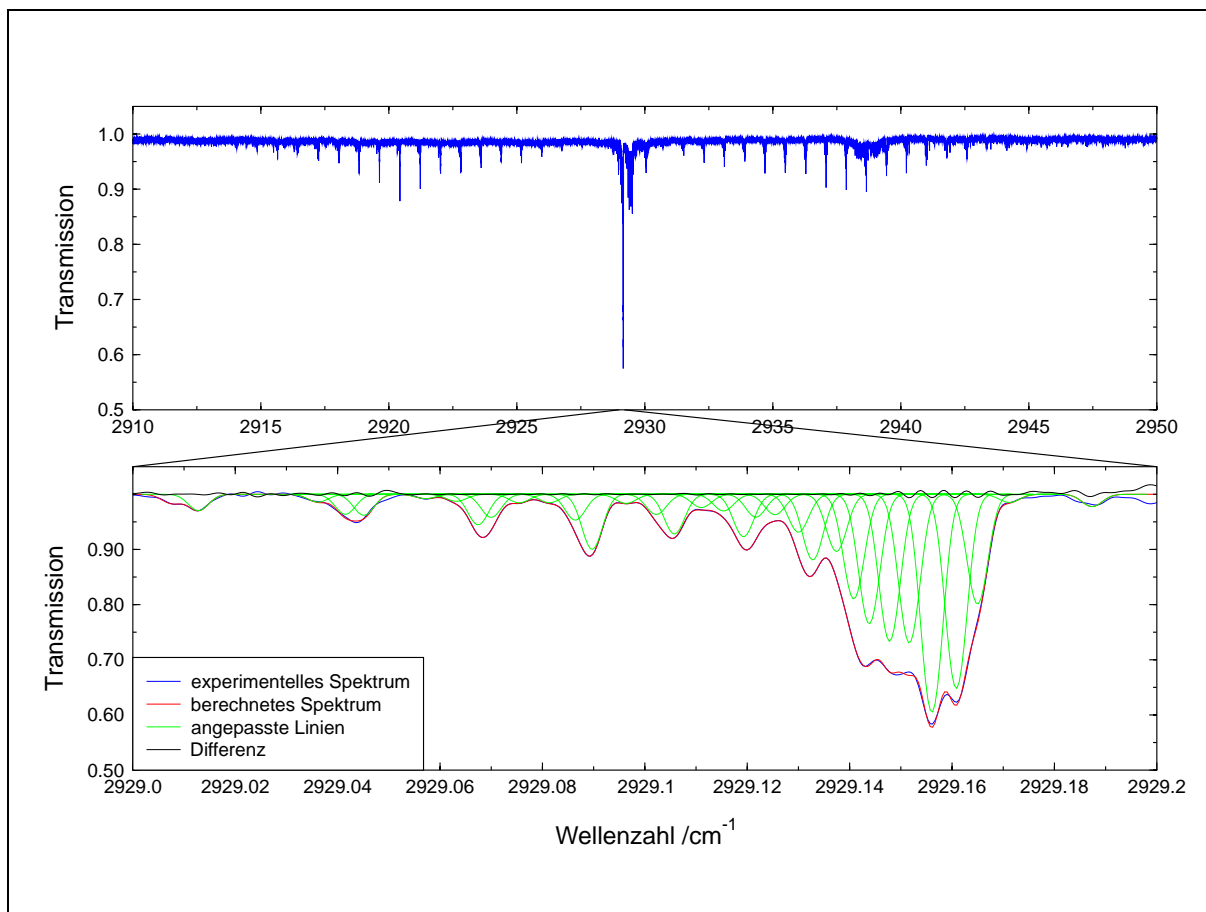


Abbildung 6.14 Jet-Spektrum der $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ -Bande von Oxetan. Zu sehen sind der P-, Q- und R-Zweig der Bande. Vergrößert dargestellt ist der experimentell erhaltene Q-Zweig (blau) dieser Bande, das mit dem Programm HILRAPSS99 [38] berechnete Spektrum (rot), die eingefügten Rotations-Vibrations-Linien (grün) und die Differenz zwischen dem berechneten und experimentell erhaltenen Spektrum (schwarz).

werden konnten, festgehalten wurden. Damit konnte sichergestellt werden, daß auch schwächere Absorptionslinien in diesem Bereich sinnvoll in die nicht-aufgelöste Struktur eingefügt wurden. Mit anderen Worten: es wurde auf diese Weise überprüft, daß der Fit in ein globales Minimum gelangt.

Wie bereits erwähnt, stammen die im oberen Spektrum erkennbaren Absorptionen neben dem starken Q-Zweig der Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Q-Zweigen der *hot bands* $(\nu_8 + 2\nu_{rp}) - (\nu_{rp})$ und $(\nu_8 + 3\nu_{rp}) - (2\nu_{rp})$ (vgl. Tabelle 6.17). Mit diesem Programm wurden nun sämtlicher $P(J)$ - und $R(J)$ -Übergänge untersucht und die erhaltenen Files im *pek*-Format in Linienlisten konvertiert. Die durch die Güte der Anpassung bestimmte Genauigkeit der einzelnen Linienpositionen schwankt zwischen 5×10^{-5} und $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Für die spätere Anpassung der spektroskopischen Konstanten an die gemessenen Übergänge wurde von einer generellen Ungenauigkeit der Linienpositionen von $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ausgegangen. Die Namen der Peaklisten und die dazugehörige Wellenzahlbereiche sind in der Tabelle 6.18 aufgeführt.

Die erhaltenen Linienlisten wurde nun in das Programm LW51 eingelesen. In der Abbildung 6.15 ist ein Ausschnitt eines Loomis-Wood-Diagrammes dargestellt. Mit dem Programm AWAT wurden im nächsten Schritt Vorhersagen für die Rotations-Vibrations-Übergänge der $(\nu_8 + \nu_{rp}) -$

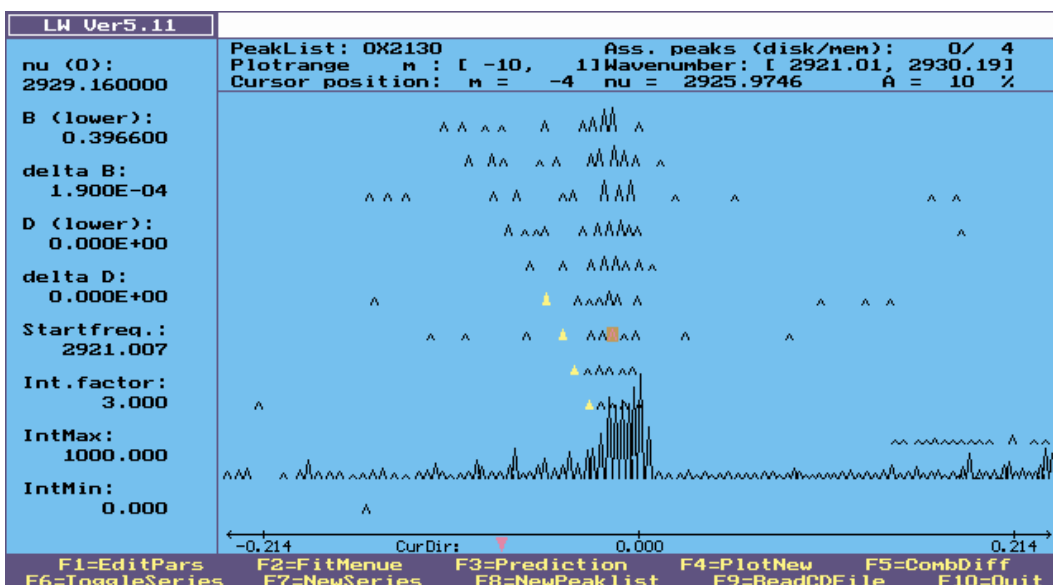


Abbildung 6.15 Ausschnitt aus dem Loomis-Wood-Diagramm des P-Zweiges der $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ -Bande von Oxetan. Markiert ist eine Subbande.

(GS) -Bande berechnet. Dazu wurden die von KUNZMANN ermittelten Grundzustandskonstanten verwendet. Für den oberen Zustand wurden bis auf die Rotationskonstante C die gleichen Werte der Konstanten angenommen. Die Rotationskonstante C wurde mit rund 0.217851 cm^{-1} etwas kleiner als der Grundzustandswert gewählt. Zwar nimmt mit Anregung der Puckering-Schwingung die Konstante C leicht zu (vgl. Tabelle 6.14), die Differenz zwischen den C -Konstanten des ersten angeregten Puckering-Zustandes und des Grundzustandes beträgt rund $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, jedoch wurde angenommen, daß durch Anregung der symmetrischen CH-Streckschwingung ν_8 das Trägheitsmoment I_c effektiv zunimmt und somit die Rotationskonstante C insgesamt kleiner wird. Der Schwingungstermwert wurde auf 2929.17 cm^{-1} festgelegt.

Auf Grundlage dieser Konstanten wurden nun sämtliche Rotations-Puckering-Vibrations-Übergänge vorhergesagt und die berechneten Übergänge in das Programm LW51 eingelesen. Das berechnete Loomis-Wood-Diagramm stimmte von seiner Struktur relativ gut mit dem aus experimentellen Daten erhaltenen Diagramm überein, so daß zunächst bis $J'' = 5$ die Asymmetrie-Dubletts $K_c = 1$; $K_a = J, J-1$ in P- und R-Zweig zugeordnet werden konnten. Die zugeordneten Übergänge wurden dann in das Eingabefile des Programmes AWAT eingegeben und die Vorhersagen verfeinert. Auf diese Weise wurden sämtliche Übergänge sukzessive zugeordnet. Insgesamt konnten somit rund 350 Rotations-Puckering-Vibrations-Übergänge in dieser Bande zugeordnet werden.

Die mit dem Programm AWAT angepaßten spektroskopischen Konstanten sind in der Tabelle 6.19 aufgeführt. Die Konstanten des Grundzustandes wurden während des Fits auf den von KUNZMANN [1] veröffentlichten Werten festgehalten (vgl. Tabelle 6.14). Zudem wurden einige Zentrifugalverzerrungskonstanten vierter Ordnung und die Zentrifugalverzerrungskonstanten sechster Ordnung auf den Grundzustandswerten festgehalten. Der Schwingungstermwert dieser Kombinationsschwingung wurde zu $2929.14069(13) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Standardabweichung des Fits betrug $1.10 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Die Genauigkeit der Anpassung wird dabei durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen können Asymmetrie-Dubletts, die eine Aufspaltung bis rund $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, bedingt durch die geringere Auflösung des Spektrums nicht genaueren Übergangs-

Tabelle 6.19 Ermittelte spektroskopische Konstanten für den Kombinationszustand $(\nu_8 + \nu_{rp})$ von Oxetan.

Spektroskopische Konstante		$\nu_8 + \nu_{rp}$
A	$/\text{cm}^{-1}$	0.401 634 4 (88)
B	$/\text{cm}^{-1}$	0.391 302 8 (67)
C	$/\text{cm}^{-1}$	0.225 197 9 (69)
Δ_J	$/10^{-7}\text{cm}^{-1}$	1.97 (40)
Δ_{JK}	$/10^{-7}\text{cm}^{-1}$	-6.4 (11)
Δ_K	$/10^{-7}\text{cm}^{-1}$	1.523 35 (57) ^a
δ_J	$/10^{-8}\text{cm}^{-1}$	5.481 39 (57) ^a
δ_K	$/10^{-7}\text{cm}^{-1}$	4.07 (48)
Φ_J	$/10^{-13}\text{cm}^{-1}$	8.7 (12) ^a
Φ_{JK}	$/10^{-13}\text{cm}^{-1}$	9.0 (19) ^a
Φ_{KJ}	$/10^{-13}\text{cm}^{-1}$	5.2 (28) ^a
Φ_K	$/10^{-12}\text{cm}^{-1}$	-1.23 (29) ^a
ϕ_J	$/10^{-13}\text{cm}^{-1}$	1.08 (19) ^a
ϕ_{JK}	$/10^{-12}\text{cm}^{-1}$	-1.041 (80) ^a
ϕ_K	$/10^{-13}\text{cm}^{-1}$	-1.60 (67) ^a
G_v	$/\text{cm}^{-1}$	2 929.140 69 (13)
σ	$/10^{-3}\text{cm}^{-1}$	1.10

a): festgehalten während des Fits

wellenzahlen zugeordnet werden. Zum anderen spielen Überschneidungen der einzelnen Subbanden eine Rolle. So überlagern sich beispielsweise die Rotations-Puckering-Vibrations-Übergänge $4_{13} - 3_{03}$ und $4_{40} - 3_{30}$. Dies hat zur Folge, daß die experimentell ermittelte Übergangswellenzahl von $4_{13} - 3_{03}$ eine Abweichung von rund $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ vom berechneten Wert aufweist. Die experimentell erhaltenen Übergangswellenzahlen samt deren Abweichungen vom berechneten Wert befinden sich im Anhang E dieser Arbeit.

Auffallend an den ermittelten spektroskopischen Konstanten der Tabelle 6.19 ist, daß sich die erhaltenen Rotationskonstanten des Kombinationszustandes $(\nu_8 + \nu_{rp})$ deutlich weniger von den Rotationskonstanten des Grundzustandes unterscheiden, als dies die Rotationskonstanten des ersten angeregten Zustandes der Ring-Puckering-Schwingung (Tabelle 6.14) tun. Dies erklärt wiederum die in der Abbildung 6.16 angedeuteten Überlagerungen der Q-Zweige der einzelnen Subbanden. Eingezeichnet sind einige der getroffenen Zuordnungen. Bei der intensivsten Absorptionslinie um $2\,929.160\,5 \text{ cm}^{-1}$ handelt es sich um überlagerte Übergänge mit $K_c = 5, 6, 7$. Die Bandenzentren der Subbanden eines fast oblaten symmetrischen Kreisels sind näherungsweise gegeben durch:

$$\tilde{\nu}_0^{sub} = \tilde{\nu}_0 + [(C' - C'') - (\bar{B}' - \bar{B}'')] K_c^2, \quad (6.53)$$

mit $\bar{B} = (A + B)/2$. Für die Bandenzentren der K -Subbanden des Kombinationszustandes $(\nu_8 + \nu_{rp})$ gilt somit

$$\tilde{\nu}_0^{sub} = 2\,929.140\,78 (12) + (8.13 \times 10^{-4}) K_c^2, \quad (6.54)$$

wohingegen die des ersten angeregten Ring-Puckering-Zustandes beschrieben werden durch

$$\tilde{\nu}_0^{sub} = 52.920\,318 (20) + (1.31 \times 10^{-3}) K_c^2. \quad (6.55)$$

Die deutliche Überlagerung der Subbanden des Überganges $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ ist eine Folge der

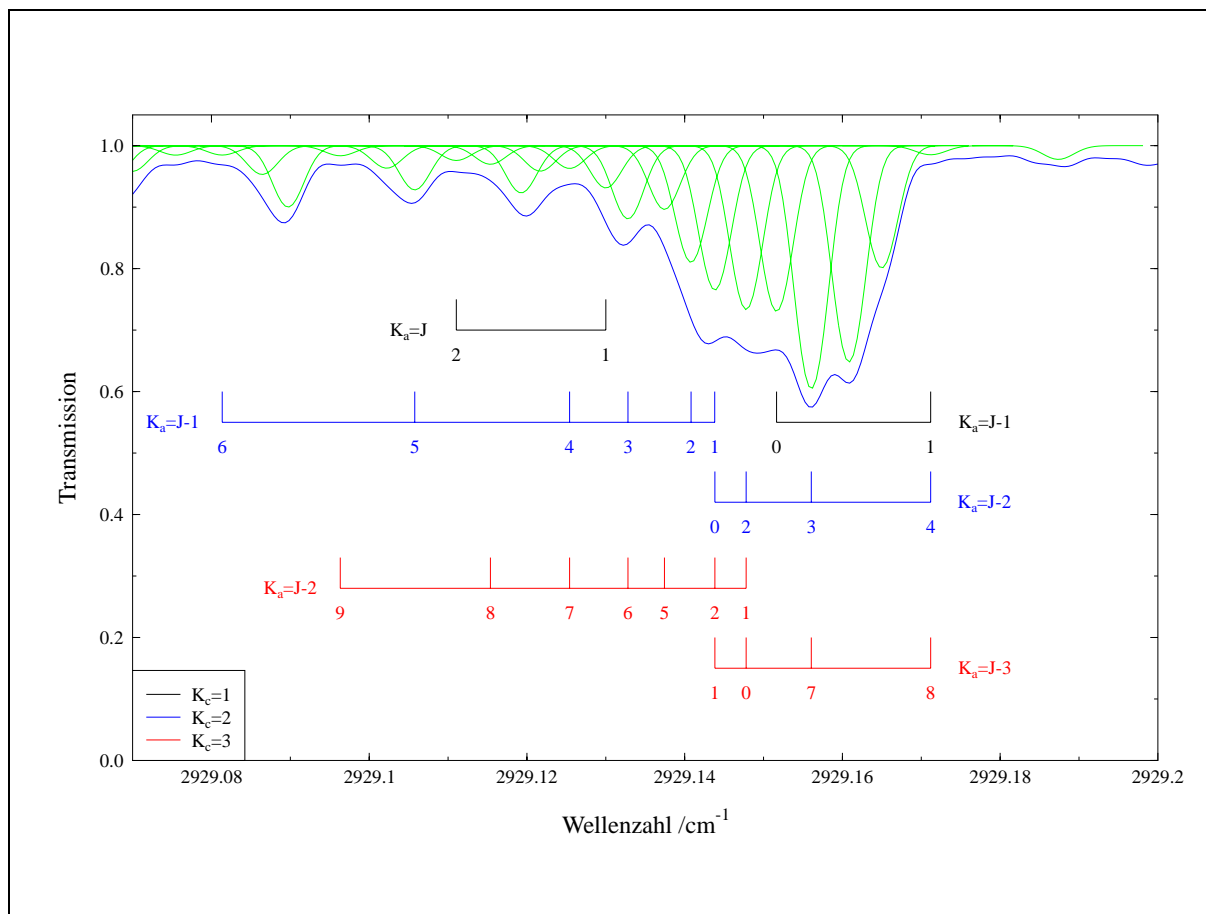


Abbildung 6.16 Einige zugeordnete Rotations-Puckering-Schwingungsübergänge im Bereich der Q-Zweige des Überganges $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan. Blau dargestellt ist das experimentell erhaltene FTIR-Spektrum des Oxetan-Molekularstrahls, grün gezeichnet sind die mit dem Programm HILRAPSS99 [38] eingefügten Linien in die nicht vollständig aufgelöste Struktur. Eingezeichnete sind einige der zugeordneten Übergänge $J_{(K_a \pm 1), K_c} - J_{K_a, K_c}$.

geringen Abweichung der Rotationskonstanten diese Kombinationszustandes von den Rotationskonstanten des Grundzustandes. Offensichtlich dämpft die symmetrische α -CH-Streckschwingung ν_8 die durch die Ring-Puckering-Schwingung hervorgerufenen Änderungen der Rotationskonstanten. Die Q-Zweige des reinen Ring-Puckering-Überganges sind somit stärker voneinander separiert. Dies verdeutlicht sich insbesondere bei Betrachtung der entsprechenden Fortrat-Diagramme. Bei Fortrat-Diagrammen wird die Rotationsquantenzahl J gegen die Übergangswellenzahl eines Rotations-Vibrationsüberganges aufgetragen. Das durch diese Auftragung erhaltene Muster gibt sehr kompakt und übersichtlich die Struktur der Subbanden eines Spektrums wieder. In der Abbildung 6.17 ist das berechnete Fortrat-Diagramm der Q-Zweige des Überganges $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ aufgetragen. Die Übergangswellenzahlen der mit Kreisen gekennzeichneten Übergänge sind mit den in den Tabellen 6.19 und 6.14 angegebenen spektroskopischen Konstanten berechnet worden.

Die Subzweige, die nach links laufen, stellen die Übergänge $\Delta J_{\Delta K_a, \Delta K_c} = 0_{-1,0}$ dar, wohingegen die nach rechts laufenden Zweige Übergänge des Typs $\Delta J_{\Delta K_a, \Delta K_c} = 0_{+1,0}$ repräsentieren. Die durch die Asymmetrie des Oxetan-Moleküls bedingte Aufspaltung der Subzweige erfolgt bei zunehmenden K_c erst bei höheren Werten der Rotationsquantenzahl J . Zum Vergleich ist in der Abbildung 6.18 das für die Q-Zweige des Überganges $(\nu_{rp}) - (GS)$ von KUNZMANN berechnete

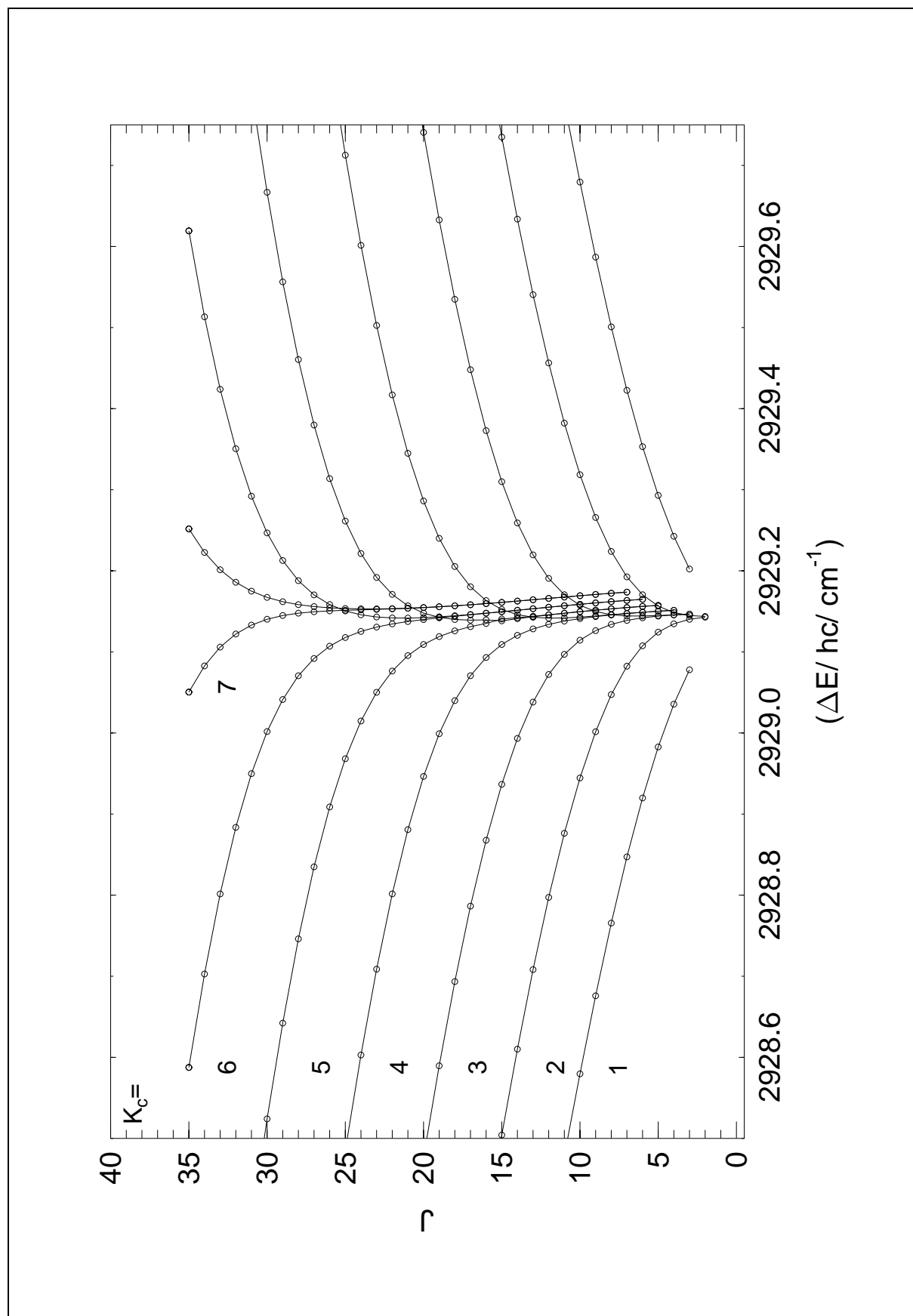


Abbildung 6.17 Berechnetes Fortrat-Diagramm der Q-Zweige des Überganges $(\nu_8 + \nu_{7p}) - (GS)$ von Oxetan. Zur Berechnung wurden die in der Tabelle 6.19 aufgeführten Konstanten verwendet.

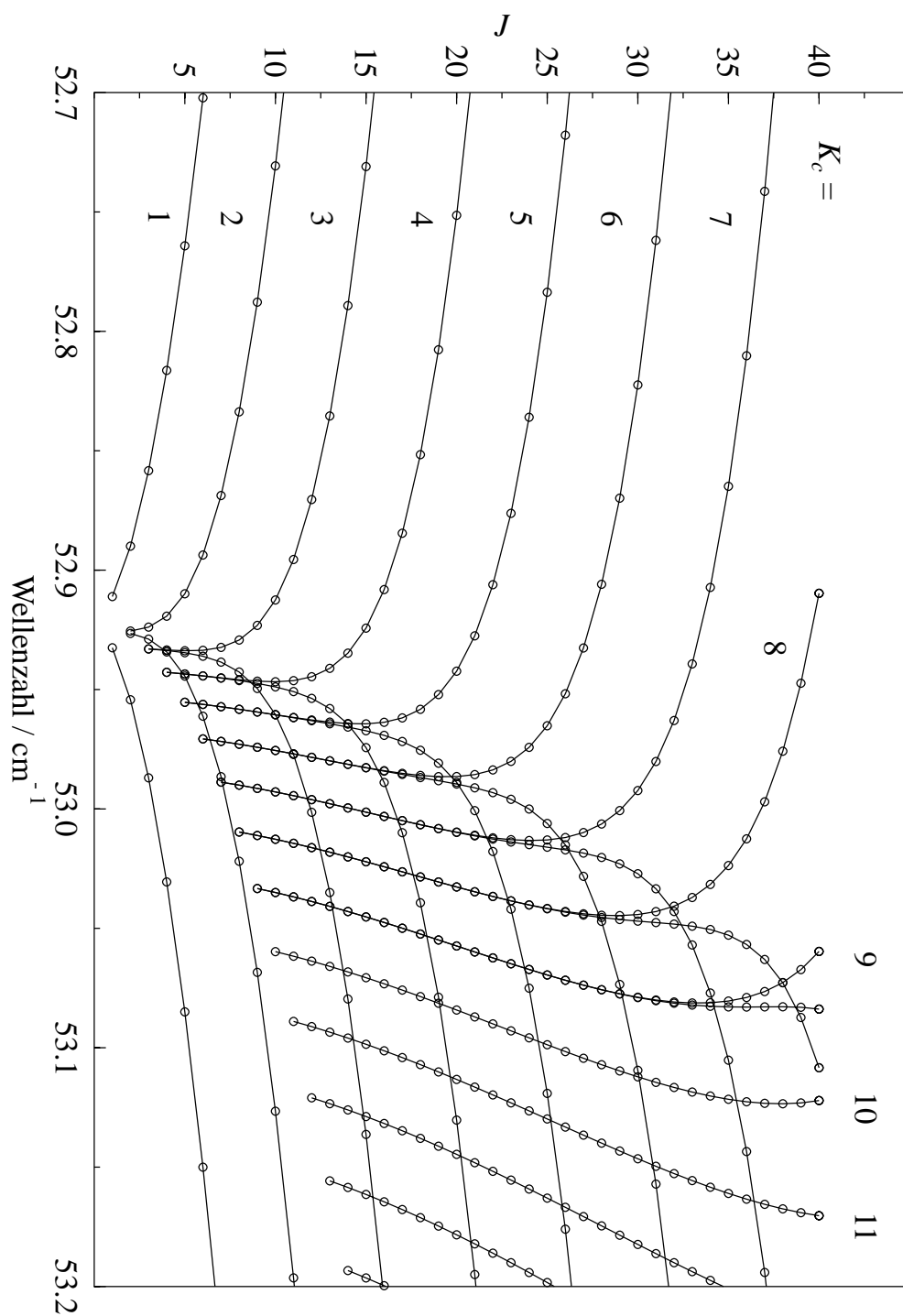


Abbildung 6.18 Berechnetes Fortrat-Diagramm der Q-Zweige des Überganges $(\nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan. Entnommen aus der Arbeit von KUNZMANN [1].

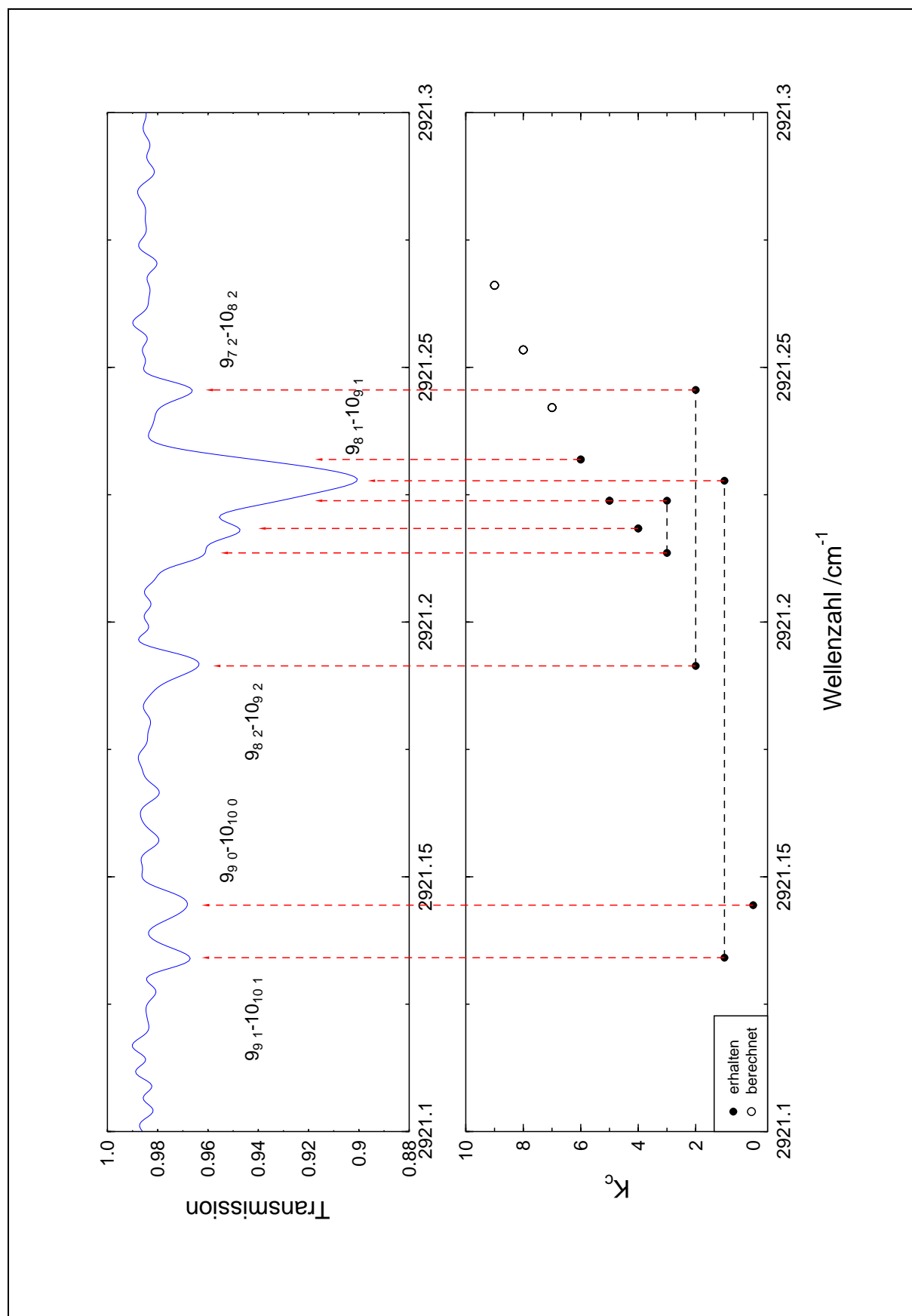


Abbildung 6.19 P-Zweig-Übergänge $(J-1)_{(K_a-1),K_c} - J_{K_a,K_c}$ mit $J = 9 \leftarrow J = 10$ der Bande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ von Oxetan. Die expliziten Zuordnungen bis $K_c = 2$ sind eingezeichnet. Die schwarz gestrichelten Linien deuten die Aufspaltungen der Übergänge an.

Tabelle 6.20 Ermittelte Asymmetrieaufspaltungen bei den P-Zweig-Übergängen $(J - 1)_{(K_a - 1), K_c} - J_{K_a, K_c}$ mit $J = 9 \leftarrow 10$ von Oxetan.

Übergang	$\Delta_{asym} / \text{cm}^{-1}$
$9_{91} \leftarrow 10_{101} / 9_{81} \leftarrow 10_{91}$	0.093 62
$9_{72} \leftarrow 10_{82} / 9_{82} \leftarrow 10_{92}$	0.054 17
$9_{63} \leftarrow 10_{73} / 9_{73} \leftarrow 10_{83}$	0.010 25

te Fortrat-Diagramm aufgeführt. Man sieht anhand dieser Abbildungen recht deutlich, daß die Asymmetrieaufspaltungen in beiden Diagrammen recht ähnlich sind, sich jedoch aus den bereits genannten Gründen die Bandenzentren der einzelnen Subzweige mit steigendem Wert von K_c sehr unterschiedlich verschieben.

Die verschiedenen Subzweige im P- als auch im R-Zweig-Bereich des Spektrums erstrecken sich über einen weit größeren spektralen Bereich, so daß exemplarisch in der Abbildung 6.19 die P-Zweig-Übergänge $J = 9 \leftarrow J = 10$ um 2921.2 cm^{-1} herausgegriffen sind. Die relativen Intensitäten der Absorptionslinien deuten darauf hin, daß auch die P-Subzweige durch andere Übergänge überlagert sind. Der Verlauf der Asymmetrieaufspaltungen Δ_{asym} der dargestellten Übergänge ist in der Tabelle 6.20 explizit aufgeführt.

6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals das MIR-Spektrum von Oxetan zwischen 2750 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} mittels hochauflösender FTIR-Spektroskopie aufgenommen. Die spektroskopische Untersuchung eines 50 K kalten Molekülstrahles von Oxetan mit der in Kapitel 4 vorgestellten Molekularstrahlanlage mit Mehrfachreflexionsoptik ergab ein vollständig rotationsaufgelöstes Spektrum. Die K -Substruktur konnte nicht vollständig aufgelöst werden, war aber wesentlich besser aufgelöst als in dem bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum. Sie wurde mit der Peakfinder-Routine HILRAPSS99 bearbeitet. Analysiert wurde bisher die Kombinationsbande $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$, deren Termwert zu $2929.14069(13) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurde. Ein Vergleich der angepaßten Rotationskonstanten mit den Rotationskonstanten des Grundzustandes und des ersten angeregten Ring-Puckering-Zustandes zeigt, daß die symmetrische α -CH-Streckschwingung ν_8 der durch die Ring-Puckering-Schwingung hervorgerufenen Änderung der effektiven Rotationskonstanten entgegenwirkt, d. h. einen gewissermaßen kompensierenden Einfluß besitzt.

Die von WIESER *et al.* vermutete *Fermi*-Typ-Resonanz zwischen dem Kombinationszustand $(\nu_8 + \nu_{rp})$ und dem ersten angeregten Zustand der asymmetrischen α -CH-Streckschwingung ν_{19} der Symmetrierasse B_1 kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht bestätigt werden, da es bisher nicht möglich war, Informationen über die symmetrische α -CH-Streckschwingungs-Fundamentalbande (ν_8) und die asymmetrische α -CH-Streckschwingungsbande (ν_{19}) aus dem erhaltenen Spektrum zu gewinnen. Die Analyse der b -Typ-Bande der symmetrischen α -CH-Streckschwingung ν_{14} um 2887.71 cm^{-1} , die der Symmetrierasse B_2 angehört, sollte mit den vorliegenden Daten durchführbar sein und insbesondere möglicherweise die Frage beantworten, ob die Fundamentalbande (ν_8) überlagert ist und wenn ja, wo das genaue Zentrum dieser Bande liegt. Aus zeitlichen Gründen konnte diese Bande jedoch noch nicht analysiert werden.

In Anbetracht der von BÁNHEGY *et al.* [2] berechneten relativen Intensitäten der CO-Streckschwingungen ν_2 und ν_{10} mit 18.3 km/mol bzw. 77.4 km/mol, des Dampfdruckes von Oxetan und der Empfindlichkeit der Gießener Molekularstrahlanlage mit Mehrfachreflexionsoptik, erscheint es zudem lohnenswert und erfolgversprechend, Oxetan im spektralen Bereich um 1000 cm^{-1} mit hochauflösender FTIR-Spektroskopie und Molekularstrahltechnik zu untersuchen.

6.6 Literaturverzeichnis

- [1] M. KUNZMANN, **Hochaufgelöste Infrarot-Spektroskopie an Oxetan - Aufnahme und Auswertung der Ring-Puckering-Fundamentalbande**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1998).
- [2] G. BÁNHEGYI, P. PULAY AND G. FOGARASI, **Ab Initio Study of the Vibrational Spectrum and Geometry of Oxetane -I. Interpretation of the Spectra**, *Spectrochim. Acta* **39A**, 761–769 (1983).
- [3] P. JENSEN, **Theoretische Chemie IV - Theoretische Spektroskopie**, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal (1995).
- [4] W. GORDY AND R. L. COOK, **Microwave Molecular Spectra**, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [5] D. PAPOUŠEK AND M. R. ALIEV, **Molecular Vibrational/Rotational Spectra**, Academia, Prague (1982).
- [6] P. R. BUNKER, **Molecular Symmetry and Spectroscopy**, *Academic Press*, London (1979).
- [7] B. S. RAY, **Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels**, *Z. Physik* **78**, 74–91 (1932).
- [8] S. C. WANG, **On the Asymmetric Top in Quantum Mechanics**, *Phys. Rev.* **34**, 243–252 (1929).
- [9] G. W. KING, R. M. HAINER, AND P. C. CROSS, **The Asymmetric Rotor I. Calculation and Symmetry Classification of Energy Levels**, *J. Chem. Phys.* **11**, 27–42 (1943).
- [10] H. LICHAU, **Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von kovalenten Fulminaten und Heterokumulenen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).
- [11] J. K. G. WATSON, **Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric Top Molecules**, *J. Chem. Phys.* **46**, 1935–1949 (1967).
- [12] J. K. G. WATSON, **Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric Top Molecules II. Dreizler, Dendl, and Rudolph's Results**, *J. Chem. Phys.* **48**, 181–185 (1968).
- [13] J. K. G. WATSON, **Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric Top Molecules III. Sextic Coefficients**, *J. Chem. Phys.* **48**, 4517–4524 (1968).
- [14] K. M. T. YAMADA, **Programmbeschreibung zu AWAT1 und AWAT3**, Köln (1994).
- [15] I. P. LORENZ, **Gruppentheorie und Molekülsymmetrie: Anwendung auf Schwingungs- und Elektronenzustände**, Attempto Verlag Tübingen GmbH, Tübingen (1992).
- [16] R. F. ZÜRCHER AND H. H. GÜNTARD, **Schwingungsspektren und thermodynamische Eigenschaften von Trimethylenoxid**, *Hel. Chim. Acta* **38**, 849–865 (1955).
- [17] H. WIESER, M. DANYLUK, R. A. KYDD, W. KIEFER, AND H. J. BERNSTEIN, **Vibrational Spectra and Ring Puckering Progressions in the C-H Stretching Region**

- of Trimethylene Oxide and Several Deuterated Analogs, *J. Chem. Phys.* **61**, 4380–4393 (1974).
- [18] A. DANTI, W. J. LAFFERTY AND R. C. LORD, **Far Infrared Spectrum of Trimethylene Oxide**, *J. Chem. Phys.* **33**, 294–295 (1960).
- [19] S. I. CHAN, J. ZINN AND W. GWINN, **Double Minimum Vibration of Trimethylene Oxide**, *J. Chem. Phys.* **33**, 295–296 (1960).
- [20] S. I. CHAN, J. ZINN AND W. GWINN, **Trimethylene Oxide. I. Microwave Spectrum, Dipole Moment, and Double Minimum Vibration**, *J. Chem. Phys.* **33**, 1643–1655 (1960).
- [21] S. I. CHAN, J. ZINN AND W. GWINN, **Trimethylene Oxide. III. Far-Infrared Spectrum and Double Minimum Potential Function**, *J. Chem. Phys.* **44**, 1103–1111 (1966).
- [22] T. UEDA AND T. SHIMANOUCI, **Near-Infrared Band Progressions of Ring Molecules and Ring-Puckering Motion**, *J. Phys. Chem.* **47**, 5018–5030 (1967).
- [23] R. A. KYDD, H. WIESER AND M. DANYLUK, **Ring Puckering Potential Functions for Normal and Deuterated Trimethylene Oxides**, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 14–17 (1972).
- [24] H. WIESER, M. DANYLUK AND R. A. KYDD, **The Far-Infrared Spectra and the Ring Puckering Vibration of Some Deuterated Analogs of Trimethylene Oxide**, *J. Mol. Spectrosc.* **43**, 382–392 (1972).
- [25] H. WIESER AND M. DANYLUK, **Infrared Band Progressions in the CH₂ Scissoring Region and the Ring Puckering Vibration of Trimethylene Oxide and some Deuterated Analogs**, *Can. J. Chem.* **50**, 2761–2770 (1972).
- [26] J. JOKISAARI AND J. KAUPPINEN, **Vapor-Phase Far-Infrared Spectrum and Double Minimum Potential Function of Trimethylene Oxide**, *J. Chem. Phys.* **59**, 2260–2263 (1973).
- [27] I. MILLS, T. CVITAŠ, K. HOMANN, N. KALLAY, AND K. KUCHITSU, **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1988).
- [28] R. A. CRESWELL AND I. M. MILLS, **Microwave Spectra and Centrifugal Distortion Constants of Oxetane**, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 392–412 (1974).
- [29] P. D. MALLINSON AND A. G. ROBIETTE, **The Microwave Spectrum of α -D₂ Oxetane and the Analysis of the Centrifugal Distortion Constants of Oxetane**, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 413–419 (1974).
- [30] R. A. CRESWELL, **Molecular Structure of Oxetane**, *Mol. Phys.* **30**, 217–222 (1975).
- [31] P. LUGER AND J. BUSCHMANN, **Oxetane: The First X-Ray Analysis of a Nonsubstituted Four-Membered Ring**, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7118–7121 (1984).
- [32] V. S. MASTRYUKOV AND J. E. BOGGS, **Structure and Conformation of some Saturated Four-Membered Rings**, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **338**, 235–248 (1995).
- [33] R. A. KYDD, H. WIESER AND W. KIEFER, **Vibrational Assignments for Trimethylene Oxide and Several Deuterated Analogues**, *Spectrochim. Acta A* **39**, 173–180 (1983).
- [34] A. LESARRI, S. BLANCO AND J. C. LÓPEZ, **The Millimeter-Wave Spectrum of Oxetane**, *J. Mol. Struct.* **354**, 237–243 (1995).
- [35] D. M. TURNBULL, M. G. SOWA AND B. R. HENRY, **CH Stretching Overtone Spectra of Trimethylene Oxide and Trimethylene Sulfide**, *J. Phys. Chem.* **100**, 13433–13438 (1996).
- [36] A. G. MAKI AND J. S. WELLS, **Wavenumber Calibration Tables from Heterodyne**

- Frequency Measurements**, Band 821 der *NIST Special Publications*, United States Department of Commerce, Washington D.C. (1991)
- [37] H. C. ALLEN AND P. C. CROSS, **Molecular Vib-Rotors**, John Wiley and Sons, New York and London (1963).
- [38] G. CH. MELLAU, **General Concepts of the 1999 Version of the HILRAPSS99-High/Low Resolution Analysis/Prediction of Spectra Software**, *Sixteenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Dijon/Frankreich (1999). Poster J40.
- [39] R. S. MULLIKEN, **Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules**, *J. Chem. Phys.* **23**, 1997–2011 (1955).

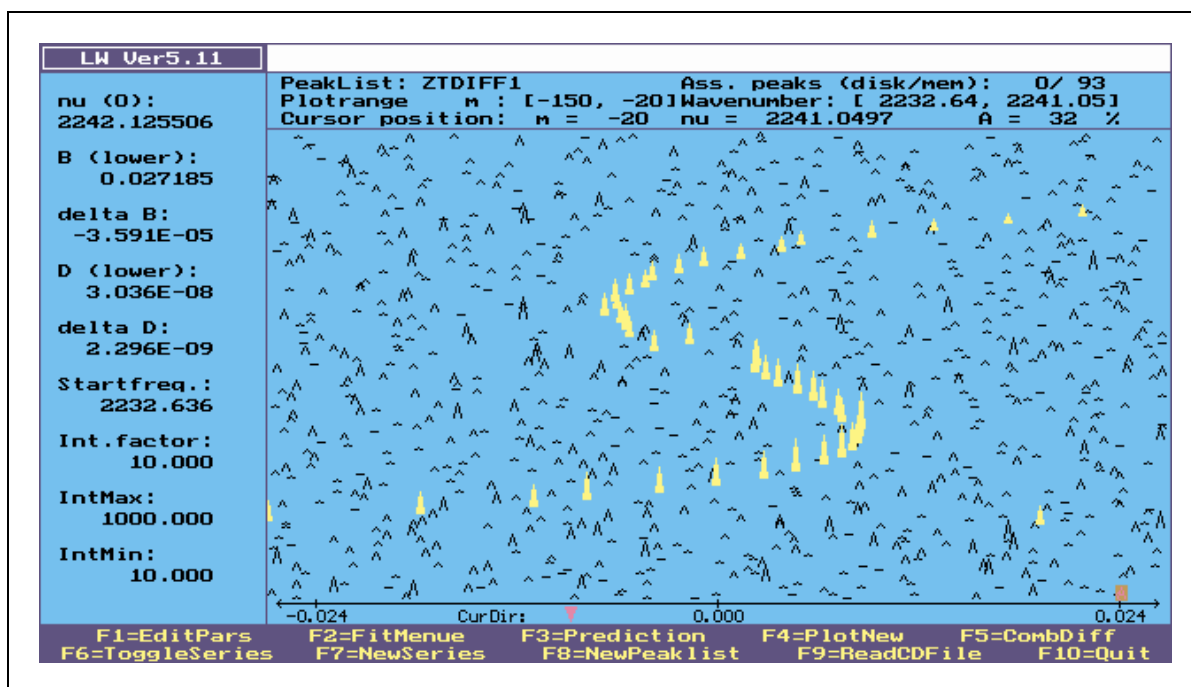


Abbildung 7.8 Ausschnitt aus dem Loomis-Wood-Diagramm der ν_4 -Bande von OC_5O , die bei 213 K in der 3 m-Absorptionszelle aufgenommen wurde. Markiert ist ein Teil des P-Zweiges.

213 K aufgenommenen Spektrum ermittelten spektroskopischen Konstanten der Vollständigkeit halber aufgeführt. Die Daten aus beiden Spektren wurden für die Anpassung berücksichtigt. Die Qualität der Anpassung ist bedingt durch die Störungen nicht sehr zufriedenstellend, daher sind die Konstanten weder physikalisch besonders aussagekräftig noch für die Extrapolation bisher unbekannter Übergänge sehr geeignet.

Das Bandensystem der Streckschwingung ν_5 um 2065 cm^{-1} ist in den Abbildungen 7.9 bis 7.11 abgebildet. Dieses Bandensystem weist einen deutlich größeren Transmissionswert auf im Vergleich zum ν_4 -System. Die Kontur der Bande erscheint zudem sehr viel symmetrischer, wobei die Fundamentale relativ zentral bezüglich dieser Kontur liegt. Die Fundamentalbände der Schwingungsmode ν_5 ist bis $J'' = 60$ praktisch sehr wenig gestört und konnte mit Hilfe des Molekularstrahlspektrums, den spektroskopischen Konstanten des Grundzustandes aus Tabelle 7.5 und einer lokalen Resonanz des oberen Schwingungszustandes bei $J' = 75$ eindeutig zugeordnet werden. Der Schwingungstermwert der Fundamentalen wurde zu 2065.55599 (16) ermittelt. Die angepaßten spektroskopischen Konstanten sind ebenfalls in der Tabelle 7.5 aufgeführt. Neben der Fundamentalen erkennt man in dem bei 213 K aufgenommenen Spektrum zwei weitere Serien. Diese Serien weisen keine intensiven Q-Zweig auf, so daß es sich um Übergänge handeln muß, bei denen sich die l -Quantenzahl nicht ändert, also $\Delta l = 0$. Eine eindeutige Zuordnung dieser Serien blieb jedoch verwehrt.

7.5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde das MIR-Spektrum von OC_5O zwischen 2000 cm^{-1} und 2450 cm^{-1} mittels hochauflösender FTIR-Spektroskopie aufgenommen. Die spektroskopischen Messungen an einer in dieser Form vollkommen neuartigen OC_5O -Isopropylcyclohexan-Argon-Expansion ermöglichte es, erstmals ein vollständig rotationsaufgelöstes Spektrum des intensivsten Streckschwingungsbandensystems ν_4 zu erhalten. Auf Grundlage dieses Spektrums

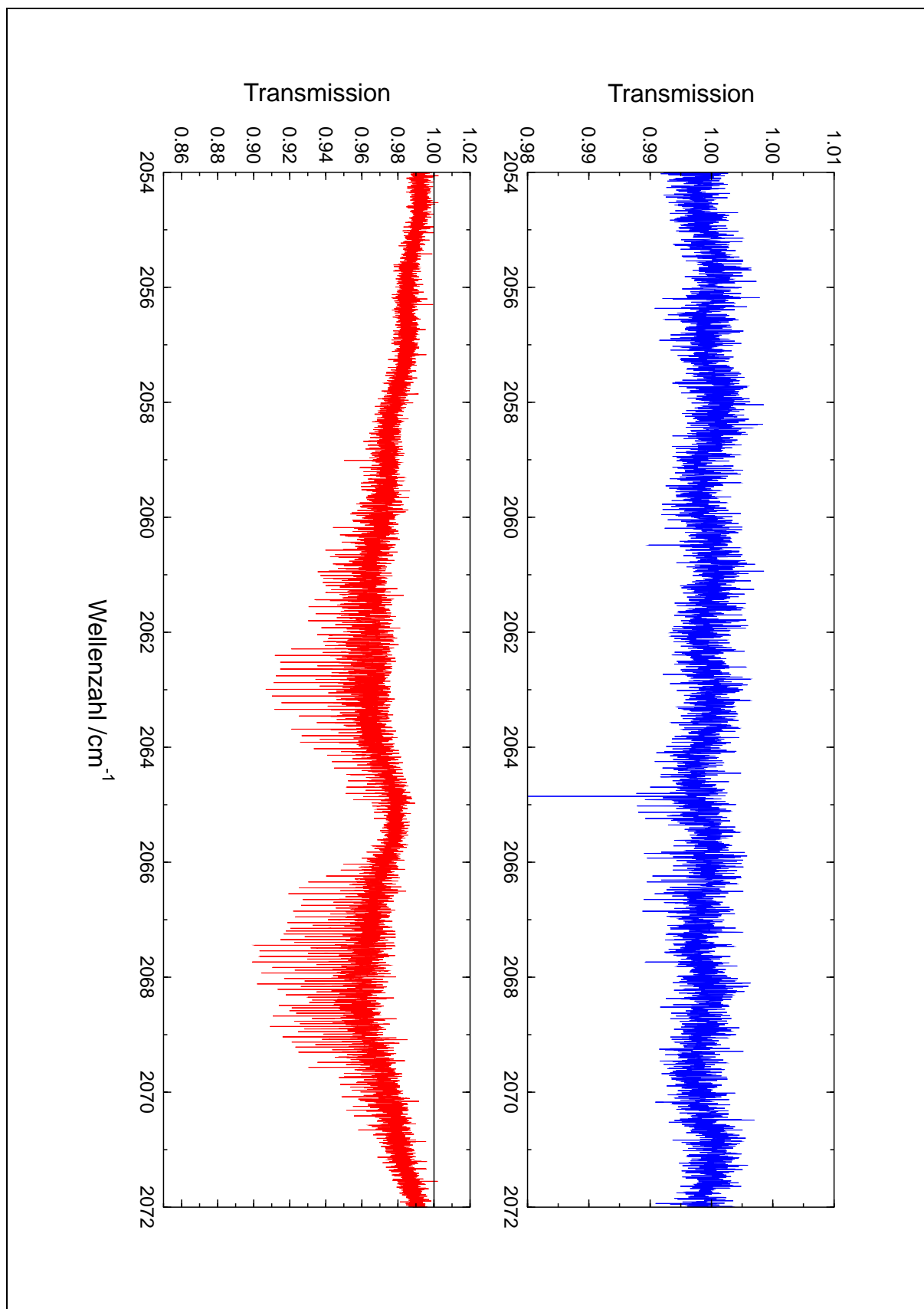


Abbildung 7.9 Ausschnitt aus dem ν_5 -Bandensystem von OC_5O . Blau gezeichnet ist das FTIR-Spektrum des OC_5O -Molekularstrahls. Darunter ist das bei 213 K erhaltene Spektrum abgebildet. Die eingezeichnete schwarze Linie verdeutlicht, daß diese Bande nicht vollständig aufgelöst ist.

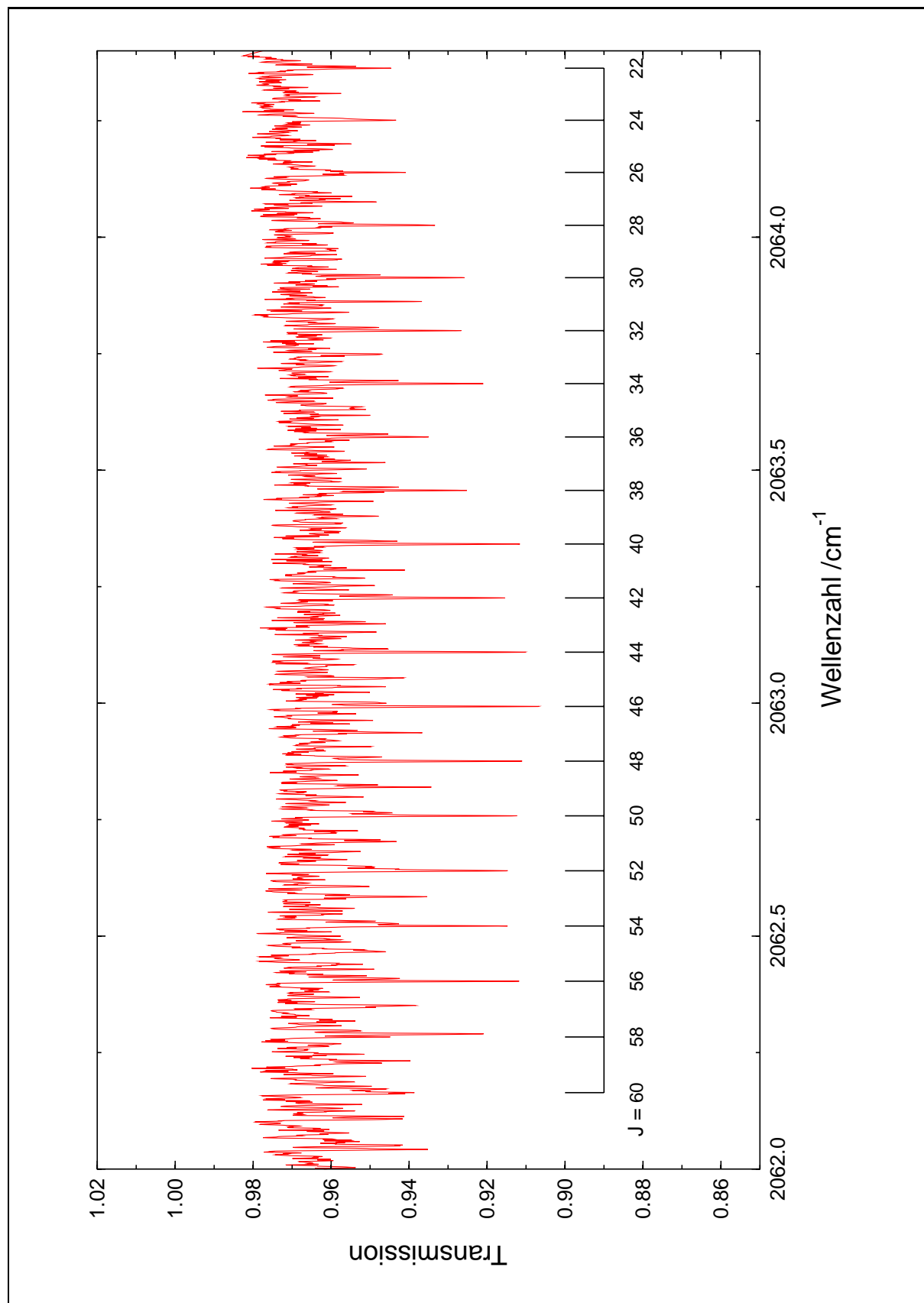


Abbildung 7.10 Ausschnitt aus dem P-Zweig der ν_5 -Bande von OC₅O. Dargestellt ist das bei 213 K erhaltene Spektrum. Zu erkennen sind die Übergänge P(60) bis P(22) von ν_5 .

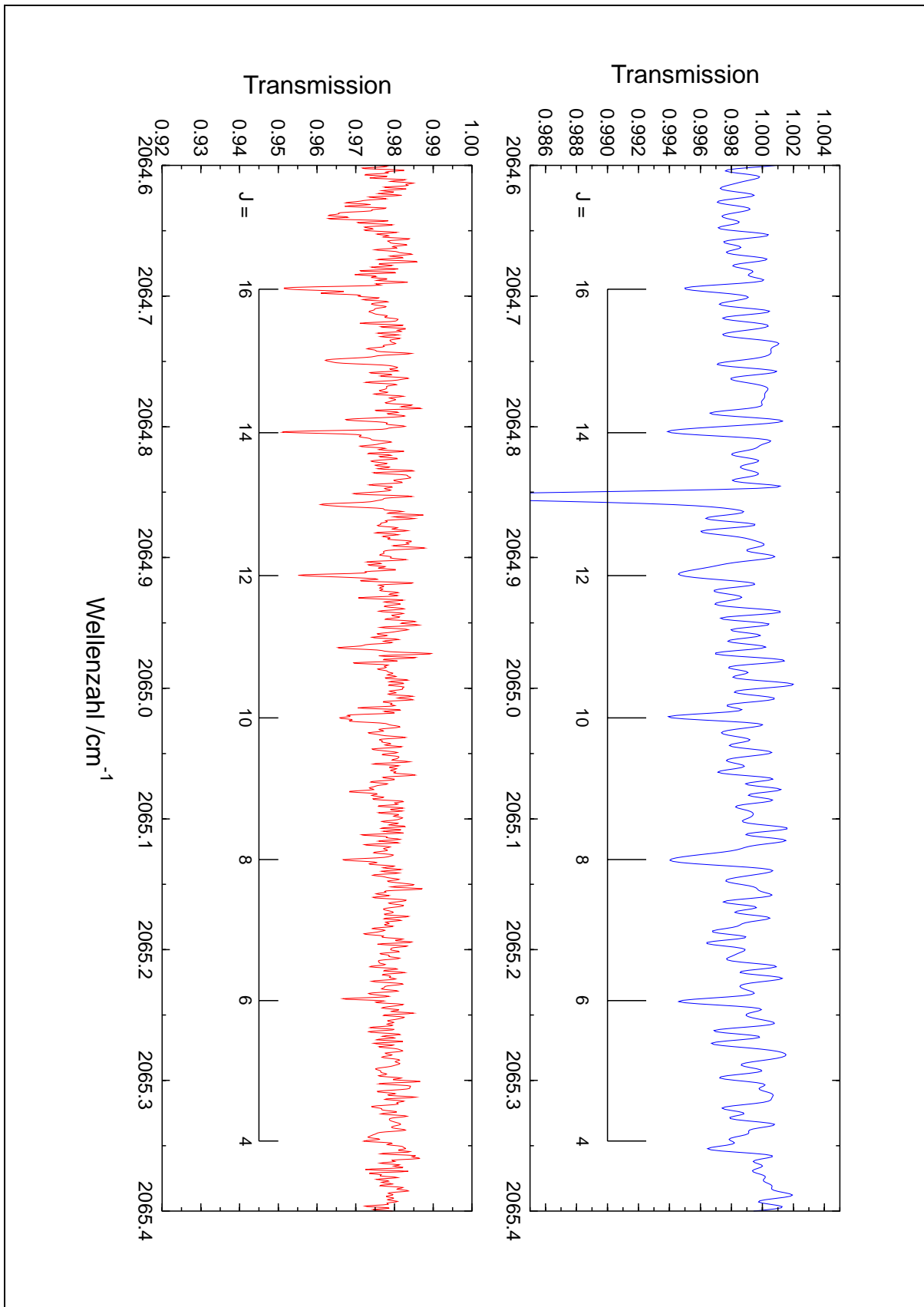


Abbildung 7.11 Vergrößerter Ausschnitt des P-Zweiges der ν_5 -Bande von OC_5O . Blau gezeichnet ist das FTIR-Spektrum des OC_5O -Molekularstrahls (instrument. Auflösung: 0.008 cm^{-1}). Darunter ist das bei 213 K erhaltene Spektrum abgebildet (instrument. Auflösung: 0.0021 cm^{-1}). Eingezeichnet sind zudem die Übergänge P(16) bis P(4) der ν_5 -Fundamentalbande.

konnten die Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten sowohl des Grundzustandes als auch des ersten angeregten ν_4 -Schwingungszustandes deutlich verbessert werden. Das Bandenzentrum wurde auf den Wert von $2\,242.128\,93\,(29)\,\text{cm}^{-1}$ festgelegt. Dieser Wert weicht um rund $0.1\,\text{cm}^{-1}$ gegenüber dem von HOLLAND ermittelten ab, dessen J -Zuordnung offenbar fehlerbehaftet war. Die Analyse des in der Absorptionszelle bei 213 K aufgenommenen Spektrums ermöglichte die Zuordnung von Rotations-Vibrations-Übergängen aus höher angeregten Rotationszuständen bis ungefähr $J = 140$.

Sowohl in dem FTIR-Spektrum des OC₅O-Jets als auch in dem bei 213 K aufgenommenen Spektrum manifestiert sich die sehr starke globale und lokale Störung des (ν_4)-Zustandes. Als Konsequenz daraus mußten zur Anpassung der Konstanten an die spektroskopischen Übergänge Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden, was die physikalische Aussagekraft dieser Konstanten sehr einschränkt. Vermutlich aufgrund dieser Störungen konnten in dem bei 213 K aufgenommenen Spektrum keinerlei Serien identifiziert werden, die von Absorptionen der sicherlich zahlreich vorhandenen *hot bands* der ν_4 -Schwingung in Kombination mit den niedrigliegenden Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} herrühren. Das Spektrum des OC₅O-Jets weist hingegen deutlich eine zweite Serie um $2\,242.5\,\text{cm}^{-1}$ auf, die jedoch lediglich im P-Zweig deutlich zu erkennen ist. Hilfreich wären daher Messungen mit einem Diodenlaser an OC₅O-Molekularstrahlen in diesem spektralen Bereich. Zudem würde dies möglicherweise die Frage klären, ob diese Bande einen zumindest schwachen Q-Zweig aufweist und somit Aufschluß über die an dem Übergang beteiligten Zustände geben. Darüberhinaus könnte die wesentlich empfindlichere Diodenlaserspektroskopie die Messung an OC₅O-Molekularstrahlen mit größeren Rotations- und Vibrations-temperaturen ermöglichen und somit zum einen die J -Lücke zwischen Jet- und Zellen-Spektrum der ν_4 -Fundamentalen schließen, zum anderen Aufschluß über *hot bands* geben. Es sei an dieser Stelle jedoch angemerkt, daß es mehr als fraglich erscheint, ob die in diesem spektralen Bereich zu gewinnenden Informationen mit den heute gängigen Methoden auch ausgewertet und physikalisch interpretiert werden können.

Weiterhin konnten Rotations-Vibrations-Übergänge vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der Streckschwingung ν_5 erstmals zugeordnet werden. Der Schwingungstermwert wurde anhand den Daten, die aus dem bei 213 K aufgenommenen Spektrum gewonnen wurden, zu $2\,065.555\,99\,(16)\,\text{cm}^{-1}$ bestimmt. Erstaunlicherweise zeigt diese Bande nur geringe Störungen oder lokale Resonanzen. Weitere Banden konnten auch in diesem System nicht zugeordnet werden. In der Abbildung 7.12 sind die beiden analysierten Normalschwingungen des OC₅O-Moleküls zusammenfassend grafisch dargestellt. Im Anhang F befinden sich sämtliche zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge samt den Abweichungen von den berechneten Linienpositionen.

Die Lage der möglicherweise quasilinearen Knickschwingungen ν_{11} und ν_8 konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden, da es aufgrund der offensichtlich sehr starken Störungen der oberen Zustände nicht gelang, entsprechende *hot bands* und Kombinations- oder Differenzbanden im ν_4 -Bandensystem zuzuordnen. Da es vor rund 10 Jahren HOLLAND nicht gelang, ein FTIR-Spektrum des ν_{11} -Bandensystems von OC₅O direkt zu erhalten, erscheint der experimentelle Weg zur ν_{11} nahezu verschlossen. Möglicherweise gelingt es aber, die sehr schwachen Bandensysteme der Knickschwingung ν_9 und ν_{10} um $500\,\text{cm}^{-1}$ durch den Einsatz von Mehrfachreflexionsoptiken in Hochauflösung zu messen, um dort einen Hinweis auf die Schwingungen ν_8 und ν_{11} zu bekommen. In Anbetracht der zügig fortschreitenden Computerentwicklung sollte

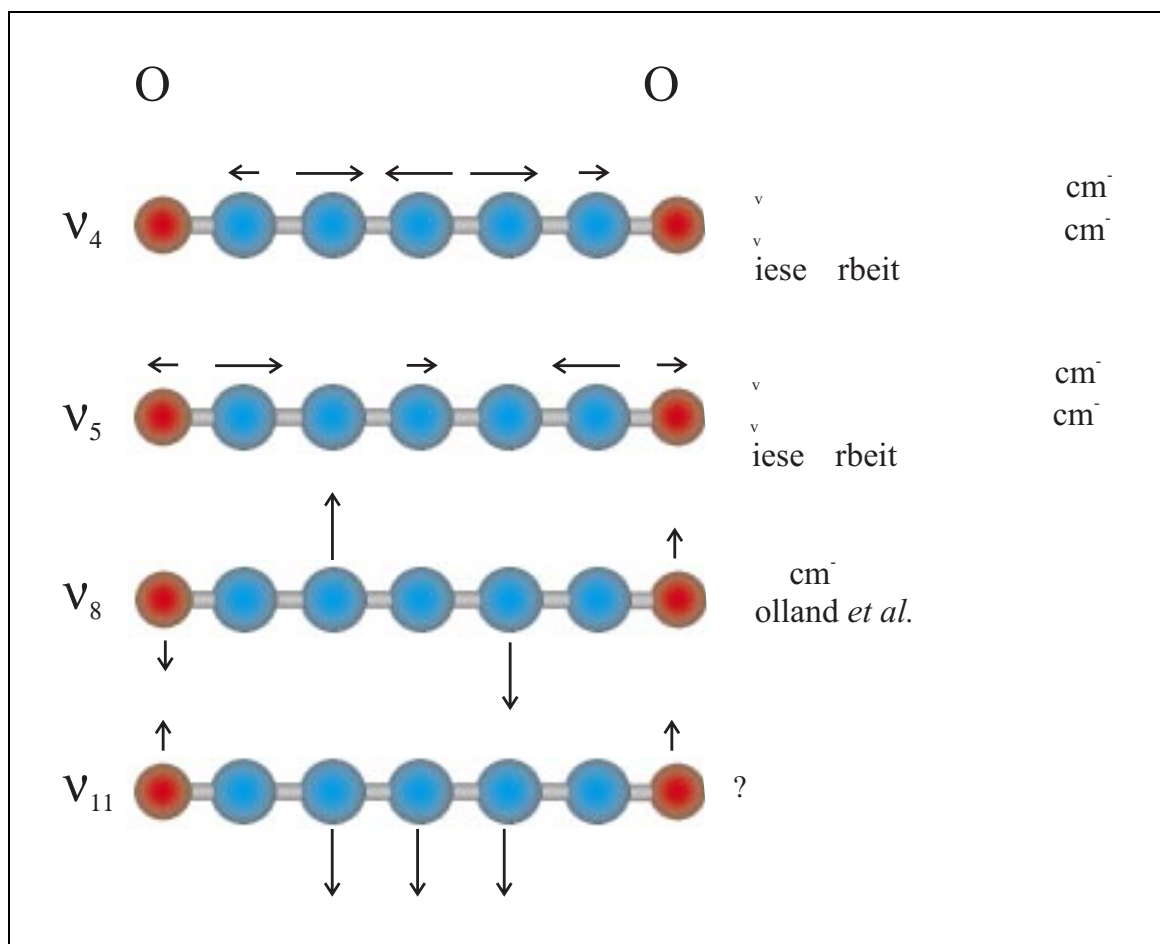


Abbildung 7.12 Einige Normalschwingungen des OC_5O -Moleküls zusammen mit den G_v -Werten und den dazugehörigen Rotationskonstanten.

es prinzipiell ebenfalls möglich sein, ein geeignetes *ab initio*-Verfahren zu finden, um zunächst die Lage der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 von OC_3O zufriedenstellend berechnen zu können, um diese Methode dann am OC_5O anzuwenden. Ist die Lage der Schwingung ν_{11} einigermaßen sicher abgeschätzt, so könnte man mit Hilfe der Terahertz-Spektroskopie versuchen, diese direkt zu messen.

An dieser Stelle sollen nun einige qualitative Betrachtungen zu dem Verhalten der beiden niedrigstliegenden Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} von OC_5O folgen. Dazu wird zunächst qualitativ auf die elektronische Struktur von OC_3O und OC_5O eingegangen. Als Grundlage dieser Betrachtungen steht die BENTSche Regel [14], aus der man ableiten kann, daß freie Elektronenpaare bevorzugt Orbitale mit hohem s-Charakter besetzen. Überträgt man nun diese Regel auf das π -System der Heterokumulene, so kann man folgern, daß wenn nach dem Valence Bond (VB)-Modell Resonanzstrukturen mit merklichem Beitrag zur Gesamt-Elektronenkonfiguration existieren, bei denen ein freies Elektronenpaar ein p -Orbital besetzt, die lineare Konfiguration ungünstiger gegenüber einer gewinkelten wird, da der s -Charakter dieses Orbitals erhöht wird. LICHAU folgerte nun daraus [15], daß wenn bei Zentralatomen eines linearen Moleküls, die das Zentrum einer anharmonischen Knickschwingung darstellen, die π -Elektronendichte erhöht ist, ebenfalls die Barriere zur Linearität erhöht ist. Mit zunehmender π -Elektronendichte nimmt also die Energie der linearen Gleichgewichtskonfiguration zu. Als Beispiel sei zunächst einmal das OC_3O -Molekül angeführt. Für dieses Molekül lassen sich eine Vielzahl von Resonanzstrukturen formulieren, von denen die wichtigsten in der Abbildung 7.13 aufgeführt sind. Wie man sieht,

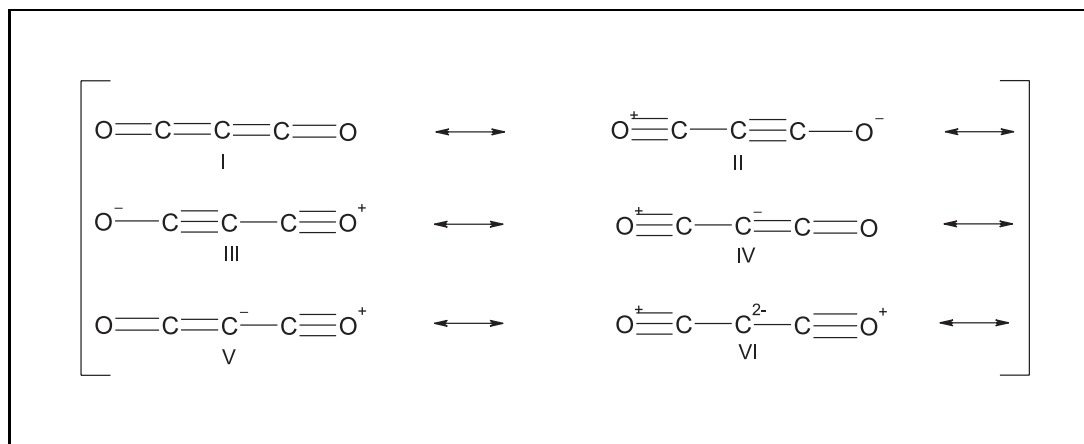
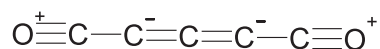


Abbildung 7.13 Einige Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Elektronenkonfiguration des OC_3O -Moleküls.

existieren einige Resonanzstrukturen, bei denen das zentrale C-Atom ein freies Elektronenpaar aufweist. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß im gewichteten Mittel aller Resonanzstrukturen eine leicht erhöhte π -Elektronendichte an diesem Zentralatom vorherrscht, was nach der BENTschen Regel eine Neigung zur sp^2 -Hybridisierung impliziert. Dies erklärt wiederum die extrem niedrige Übergangswellenzahl der Knickschwingung ν_7 . Zur Quantifizierung dieses Effektes führte JANOSCHEK [7] B3LYP/cc-pVTZ *ab initio*-Berechnungen durch, die diese qualitative Beschreibung bestätigte. So stellte es sich heraus, daß das zentrale Kohlenstoffatom eine deutlich höhere negative Partialladung aufweist als die endständigen Sauerstoffatome. Demnach besitzt die Resonanzstruktur mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen C-Atom (VI) nahezu das gleiche Gewicht wie die mit der negativen Ladung am Sauerstoffatom (II).

In der Abbildung 7.14 sind die mit QCIS/6-311G* berechneten π -Orbitale des OC_5O -Moleküls dargestellt. Jedes dieser Orbitale ist zweifach entartet. Wie man sieht, wird dieses Molekül nicht durch kumulierte π -Bindungen, sondern im wesentlichen durch Dreizentren- π -Molekül-Orbitale bestimmt. Interessant ist die Betrachtung der Ladungsverteilung. So stellt man fest, daß die Ladung an den Sauerstoffatomen von -0.40 deutlich von den Ladungen an den C-Atomen zwei und vier mit -0.60 übertroffen wird. JANOSCHEK errechnete mit B3LYP/cc-pVTZ einen Wert von -0.40 für die Sauerstoff- und -0.42 für die C2- und C4-Atome. Dieser Befund spricht dafür, daß die vier π -Elektronen des Dreizentren-Molekülorbitals der Kohlenstoffatome C2C3C4 im wesentlichen an den C-Atomen zwei und vier lokalisiert sind. Offensichtlich besitzt die Resonanzstruktur



einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Gesamtelektronenkonfiguration. In Analogie zum OC_3O -Molekül kann man daher den Schluß ziehen, daß die C-Atome zwei und vier die Zentren einer potentiell anharmonischen, möglicherweise quasilinearen Knickschwingung darstellen. Der quasilineare Charakter sollte wesentlich weniger ausgeprägt sein als beim OC_3O , da die Ladungsdichte an diesen beiden C-Atomen geringer ist, als dies beim zentralen C-Atom des OC_3O der Fall ist.

Unter Berücksichtigung der Abbildung 7.12 kann man nun vermuten, daß die Schwingungsmode ν_8 möglicherweise quasilineare Eigenschaften besitzt oder zumindest ein ausgeprägt anharmonisches Schwingungspotential aufweist.

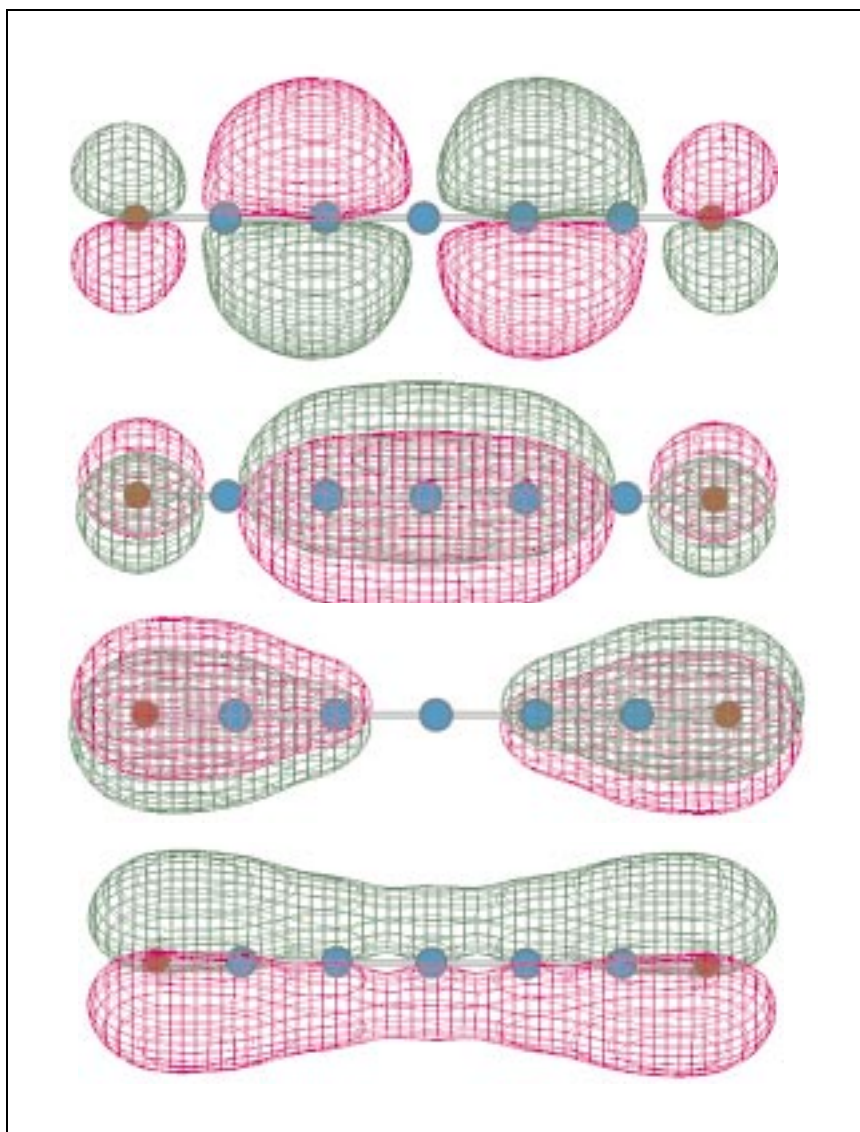


Abbildung 7.14 Die zweifach entarteten π -Orbitale des OC_5O -Moleküls. Berechnet mit MP2/6-311G*.

Auf der anderen Seite scheint es so, daß die niedrigstliegende Schwingung ν_{11} im wesentlichen eine Knickbewegung an den C-Atomen eins und fünf darstellt. Dabei handelt es sich um Kohlenstoffatome mit niedriger π -Elektronendichte und positiver Partialladung. Es ist daher anzunehmen, daß diese Schwingungsmode ein eher regulär-harmonisches Verhalten mit einer kleinen Schwingungsamplitude zeigen wird, wodurch sich wiederum das offensichtlich kleine Übergangsmoment dieser Schwingung erklären läßt.

7.6 Literaturverzeichnis

- [1] F. HOLLAND, **Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie an einigen für die Astrophysik interessanten Molekülen mit kumulierten Doppelbindungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1989).
- [2] F. HOLLAND, M. WINNEWISSER, G. MAIER, H. P. REISENAUER, AND A. ULRICH, **The High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectrum of the ν_4 Band System of OCCCCCO**, *J. Mol. Spectrosc.* **130**, 470–474 (1988).
- [3] A. KLEMENC AND G. WAGNER, **Pentacarbondioxyd, $\text{O}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$** ,

- Chem. Ber.* **70**, 1880–1882 (1937).
- [4] G. MAIER, H. P. REISENAUER, U. SCHÄFER, AND H. BALLI, **C₅O₂ (1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion), ein neues Oxid des Kohlenstoffs**, *Angew. Chem.* **100**, 590–592 (1988).
- [5] R. JANOSCHEK, **Novel Carbon Suboxides and Subsulphides (C₅O₂, C₅S₂, C₄O₂, and C₂S₂: Assignment of UV and IR Spectra by Quantum Chemical Calculations**, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **232**, 147–154 (1991).
- [6] K.H. KIM, B. LEE, AND S. LEE, **Structures and Spectroscopic Properties of OC_nO (n=2-6): Density Functional Theory Study**, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **19**, 553–557 (1998).
- [7] R. JANOSCHEK, **Theoretical Studies on Heterocumulated Double Bond Systems**, *Sulfur Reports* **21**, 373–400 (1999).
- [8] E. N. KARYAKIN, A. F. KRUPNOV, AND S. M. SHAPIN, **Microwave Study of Vibration-Rotation Spectrum of Carbon Suboxide C₃O₂ in the 300- to 1000-GHZ Frequency Range**, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 283–301 (1982).
- [9] H. BALLI, V. MÜLLER, AND A. S. GEZGIN, **Einführung der Diazogruppe mit Azidiniumsalzen in Hydroxy-arene und Hydroxy-hetarene**, *Helv. Chim. Acta* **61**, 104–107 (1978).
- [10] A. ULRICH, **Neue Oxide des Kohlenstoffs**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1992).
- [11] W. SCOTT AND G. W. WATT, **Reactions in the Thiazole Series. I. Reactions of 2-Chlorobenzothiazoles with Thioureas**, *J. Org. Chem.* **2**, 148–156 (1937).
- [12] H. BALLI AND F. KERSTING, **Azidiniumsalze I, Synthese quasiaromatischer Azidocyclimonium- fluoroborate**, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **647**, 1–18 (1961).
- [13] H. P. REISENAUER, *persönliche Mitteilung* (1998).
- [14] H. A. BENT, **An Appraisal of Valence-Bond Structures and Hybridization in Compounds of the First-Row Elements**, *Chem. Rev.* **61**, 275–311 (1961).
- [15] H. LICHAU, **Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von kovalenten Fulminaten und Heterokumulenen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).

Kapitel 7

ROTATIONS-VIBRATIONS- SPEKTROSKOPIE AN OC₅O

Wie zu Beginn dieser Arbeit dargelegt wurde, war ein weiteres Ziel der vorliegenden Dissertation die erneute Aufnahme und Analyse des Rotations-Vibrations-Spektrums von 1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion (OC₅O) im Bereich der Streckschwingungen ν_5 und ν_4 im mittleren Infrarot um 2200 cm⁻¹. Dieser spektrale Bereich wurde zwar im Jahre 1988 von HOLLAND im Molekülspektroskopischen Laboratorium der Justus-Liebig-Universität Gießen untersucht [1,2], jedoch konnte die Streckschwingungsfundamentale ν_4 nur vorläufig und die ν_5 -Fundamentale gar nicht zugeordnet werden. Zudem konnten keinerlei relevanten Informationen für die Abschätzung der Lage der beiden niedrigstliegenden, potentiell quasilinearen, Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} gewonnen werden. Die Bandenzentren der meisten anderen Streck- und Knickschwingungen von gasförmigem OC₅O, die in der Tabelle 7.1 aufgeführt sind, konnte HOLLAND bestimmen.

Die erneute Aufnahme des FTIR-Spektrums im Bereich der genannten Streckschwingungen verfolgte im wesentlichen das Ziel, erstmals das durch *hot bands* aus Zuständen der thermisch angeregten niedrigstliegenden Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} praktisch kaum aufgelöste intensivste Bandensystem der ν_4 -Streckschwingung vollständig rotationsaufgelöst zu messen. Dazu sollten FTIR-Messungen von OC₅O-Molekularstrahlen durchgeführt werden, mit der Hoffnung, daß das erhaltene Spektrum neben der Fundamentalbande auch die erste *hot band* und möglicherweise auch die Kombinationsbande von ν_4 und ν_8 bzw. ν_4 und ν_{11} enthält, um die Lage der möglicherweise quasilinearen Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} zumindest abschätzen zu können. Im folgenden soll nun zunächst auf die Ergebnisse früherer Arbeiten eingegangen werden, um den Hintergrund der vorgestellten Untersuchungen darzulegen. Danach wird die Präparation des bisher gängigsten Pyrolysevorläufers für OC₅O erläutert und anschließend die Aufnahme des MIR-Spektrums dargestellt. Zum Abschluß folgt die Analyse des Spektrums.

7.1 Überblick über bisherige Arbeiten an OC₅O

Rund 50 Jahre nach der erstmaligen Postulierung der Bildung von OC₅O als Zersetzungsprodukt des Kohlensuboxids durch KLEMENC und WAGNER [3] gelang es MAIER und Mitarbeitern [4] im Jahre 1988, erstmals OC₅O direkt nachzuweisen. Dazu bestrahlten sie das aus Phloroglucin dargestellte 2,3,6-Trisdiazo-1,3,5-cyclohexantrion bei 254 nm in einer 12 K kalten Argon-Matrix

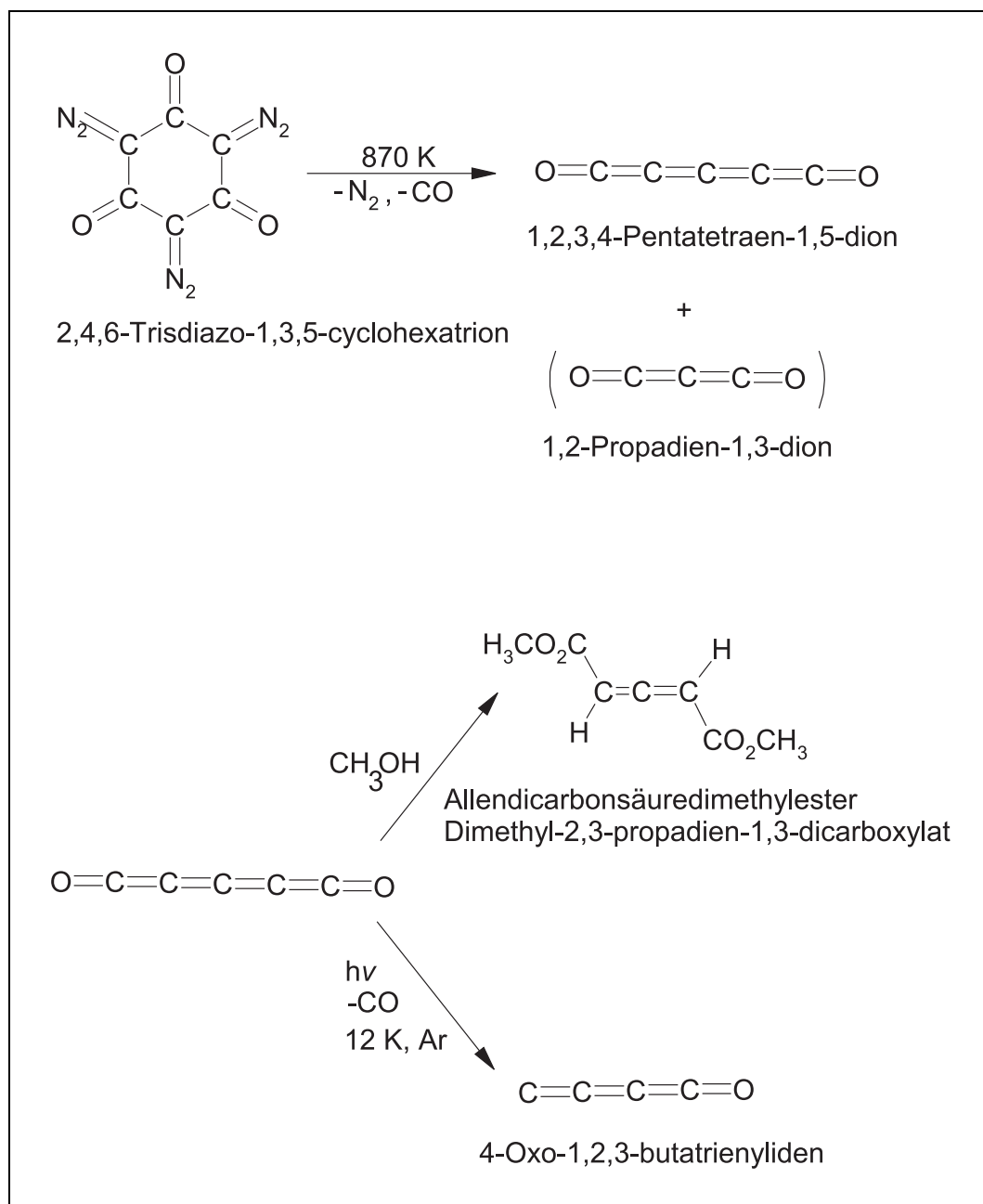


Abbildung 7.1 Darstellung und Reaktionen von OC_5O .

und nahmen ein FTIR-Spektrum der Photolyseprodukte auf. Durch Vergleich der experimentell erhaltenen Absorptionsbanden mit den nach dem MNDO-Verfahren berechneten zeigte sich, daß neben dem bereits bekannten Kohlensuboxid OC_3O auch OC_5O entstanden war. In Übereinstimmung mit der Prognose, daß Kohlenoxide OC_nO mit ungerader Kohlenstoffzahl stabiler sein sollten als solche mit gerader, war es möglich, OC_5O im präparativen Maßstab herzustellen. Dazu kondensierten MAIER und Mitarbeiter OC_5O zusammen mit einem niedrigschmelzenden Lösungsmittel, wie beispielsweise Isopropylcyclohexan (Schmelzpunkt $T_{mp} = -90.6^\circ \text{C}$), auf einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger. Die nach dem Auftauen erhaltene Lösung ist selbst bei Raumtemperatur einige Tage stabil. In reiner Form ist OC_5O nur bis rund -90°C stabil, oberhalb dieser Temperatur polymerisiert es zu einem schwarzen Festkörper der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{O}_2)_x$. Mit den OC_5O -Lösungen führten MAIER und Mitarbeiter weitere Untersuchungen durch, um die postulierte Struktur zu beweisen. So verblaßte die gelbe Lösung bei

Tabelle 7.1 Lage der Fundamentalbanden von OC₅O.

Mode	Symmetrie	Matrix G_v/cm^{-1}	Gasphase G_v/cm^{-1}	Mode	Symmetrie	Matrix G_v/cm^{-1}	Gasphase G_v/cm^{-1}
ν_1	Σ_g^+	— ^{b)}	— ^{b)}	ν_7	Π_g	530 ^{c)}	— ^{b)}
ν_2	Σ_g^+	1 665 ^{c)}	— ^{b)}	ν_8	Π_g	145 ^{c)}	— ^{b)}
ν_3	Σ_g^+	573 ^{c)}	— ^{b)}	ν_9	Π_u	539 ^{d)}	542 ^{a)}
ν_4	Σ_u^+	2 213 ^{d)}	2 242 ^{a)}	ν_{10}	Π_u	470 ^{d)}	474 ^{a)}
ν_5	Σ_u^+	2 059 ^{d)}	2 065 ^{a)}	ν_{11}	Π_u	— ^{b)}	— ^{b)}
ν_6	Σ_u^+	1 144 ^{d)}	1 152 ^{a)}				

a): HOLLAND *et al.* [1,2], b): nicht beobachtet, c): CCl₄-Matrix (77 K), Raman [2], d): Argon-Matrix 12 K, IR [4].

Zugabe von Methanol sofort, und es konnte Allendicarbonsäuredimethylester nachgewiesen werden. Weiterhin sprachen die aus NMR- und UV-Messungen sowie aus der Massenspektroskopie gewonnenen Daten für die vorgeschlagene Struktur.

Die Bestrahlung von OC₅O in einer Argon-Matrix mit Licht der Wellenlänge 230 nm, dies entspricht der Lage der intensivsten Bande von OC₅O, führte zur Abspaltung von CO und der Bildung des carbenoiden Kohlenstoffoxids 4-Oxo-butatrienyliden, C₄O. In der Abbildung 7.1 sind Synthese und einige Reaktionen von OC₅O dargestellt.

Im Jahre 1988 gelang es HOLLAND *et al.* [1,2] erstmals, ein hochaufgelöstes FTIR-Spektrum von OC₅O in der Gasphase aufzunehmen. Dazu verdampften sie OC₅O-Lösungen, die durch Destillation von dem Nebenprodukt OC₃O befreit waren, in eine Absorptionszelle. In der Tabelle 7.1 sind die ermittelten Bandenzentren der Fundamentalschwingungen aufgeführt. HOLLAND *et al.* gelang es, die Fundamentalbande der intensitätsstärksten Streckschwingung ν_4 vorläufig zuzuordnen; IR-Experimente mit OC₅O-Lösungen zur Bestimmung der Lage der niedrigstliegenden, potentiell quasilinearen Knickschwingung ν_{11} schlugen jedoch fehl. In der Tabelle 7.2 sind die von HOLLAND ermittelten Konstanten der ν_4 -Fundamentalen aufgeführt.

In den darauffolgenden zehn Jahren ruhte die experimentelle Arbeit an OC₅O und theoretische *ab initio* -Berechnungen traten in den Vordergrund. JANOSCHEK [5] gelang es beispielsweise, das UV-Spektrum von OC₅O, das Banden bei 223 und 390 nm aufweist, zu reproduzieren und zuzuordnen. KIM *et al.* [6] verwendeten hingegen die Dichtefunktional-Methode BLYP mit dem Basissatz 6-311 G*, um die Struktur und das Schwingungsspektrum von OC₅O zu berechnen. Sie berechneten eine lineare Gleichgewichtsgeometrie für dieses Molekül, das somit zur Punktgruppe D_{∞h} gehört. In der Tabelle 7.3 sind einige aus theoretischen Arbeiten erhaltene Parameter auf-

Tabelle 7.2 Berechnete effektive Konstanten für den Grundzustand (*GS*) und den (ν_4)-Zustand von OC₅O [1,2].

Spektroskopische Konstante		(<i>GS</i>)	(ν_4)
G_v	/cm ⁻¹		2 242.016 23 (15)
B_v	/cm ⁻¹	0.026 597 30 (47)	0.026 608 28 (53)
D_v	/10 ⁻¹⁰ cm ⁻¹	3.62 (21)	134.41 (86)
H_v	/10 ⁻¹² cm ⁻¹		1.176 (13)
L_v	/10 ⁻¹⁷ cm ⁻¹		-5.390 (83)
M_v	/10 ⁻²² cm ⁻¹		9.83 (20)

Tabelle 7.3 Mit *ab initio*-Verfahren berechnete Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen von OC₅O.

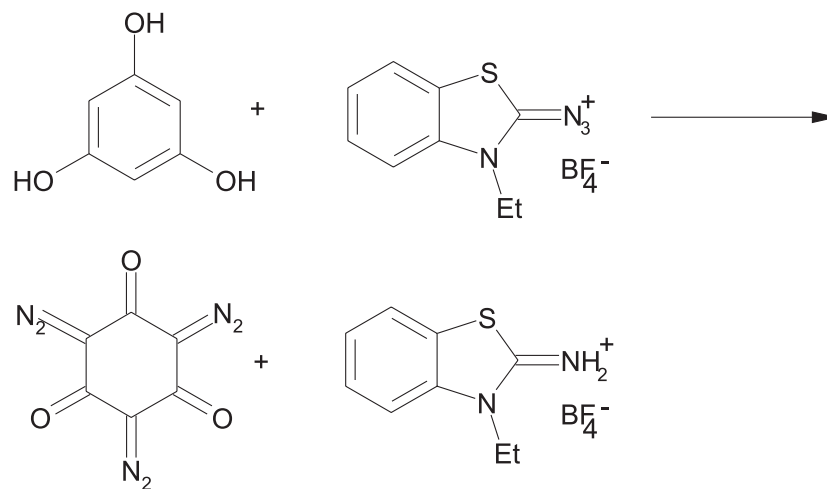
Struktur	BLYP/ 6-311G* [6]	B3LYP/ cc-pVTZ [7]	QCISD(T)/ cc-pVDZ
$r_{\text{O}-\text{C}_1}/\text{\AA}$	1.179 0	1.162 7	1.179 0
$r_{\text{C}_1-\text{C}_2}/\text{\AA}$	1.284 0	1.276 5	1.299 9
$r_{\text{C}_2-\text{C}_3}/\text{\AA}$	1.281 0	1.270 0	1.294 8
$r_{\text{C}_3-\text{C}_4}/\text{\AA}$	1.281 0	1.274 9	1.294 8
$r_{\text{C}_4-\text{C}_5}/\text{\AA}$	1.284 0	1.271 1	1.299 9
Schwingungs- wellenzahlen	BLYP/ 6-311G* [6]	B3LYP/ cc-pVTZ [7]	
ν_1/cm^{-1}	2 296	2 369	
ν_2/cm^{-1}	1 652	1 720	
ν_3/cm^{-1}	544	562	
ν_4/cm^{-1}	2 283	2 315	
ν_5/cm^{-1}	2 049	2 131	
ν_6/cm^{-1}	1 107	1 147	
ν_7/cm^{-1}	526	561	
ν_8/cm^{-1}	153	143	
ν_9/cm^{-1}	523	561	
ν_{10}/cm^{-1}	429	504	
ν_{11}/cm^{-1}	48	56	

geführt. In einer sehr aktuellen Arbeit von JANOSCHEK [7] finden sich *ab initio*-Berechnungen zu einer Vielzahl von Heterokumulenen C_nX und XC_nY (X,Y=O,S; n=2 bis 6). Zur Berechnung der Struktur und des Schwingungsspektrums von OC₅O wurde wiederum eine Dichtefunktionalmethode verwendet, B3LYP mit dem DUNNINGSchen Basissatz cc-pVTZ. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 7.3 aufgeführt.

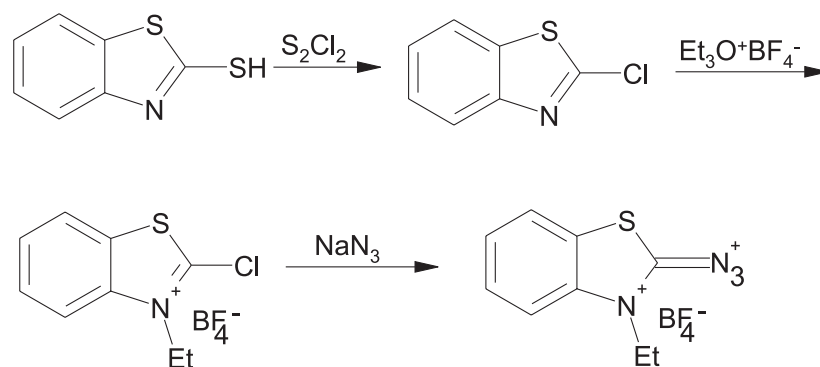
Die generelle Schwäche der durchgeführten *ab initio*-Berechnungen ist die Annahme harmonischer Schwingungen. Dies manifestiert sich darin, daß beispielsweise die Lage der niedrigstliegenden, quasilinearen Knickschwingung ν_7 von OC₃O mit den genannten Verfahren nur sehr schlecht berechnet werden kann. Mit BLYP/6-311G* errechnet sich ein Wert von 82 cm⁻¹ [6], mit dem Verfahren B3LYP/cc-pVTZ erhält man 56 cm⁻¹ [7]. Der experimentell ermittelte Wert ist jedoch rund 18 cm⁻¹ [8].

7.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

Als Vorläufer zur pyrolytischen Darstellung des OC₅O-Moleküls dient die Verbindung 2,4,6-Trisdiazo-1,3,5-cyclohexatrien, die durch Umsetzung von 1,3,5-Trihydroxybenzol bei 273 K in Methanol mit einem Azidiniumsalz erhalten wird [9, 10]:



Zur Synthese des benötigten Azidiniumsalzes wird 2-Mercaptobenzothiazol zunächst mit Dischwefel-dichlorid zu 2-Chlorbenzothiazol umgesetzt, das man wiederum mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat und Natriumazid zu dem gewünschten Azidiniumsalz abreagieren läßt [11, 12]:



Die genauen Pyrolysebedingungen zur Darstellung von OC₅O werden in den nächsten Kapiteln explizit beschrieben.

7.3 Messung des FTIR-Spektrums von OC₅O im mittleren Infrarot

Seit den Arbeiten von HOLLAND *et al.* [1,2] ist bekannt, daß die klassische Infrarot-Spektroskopie am Heterokumulen OC₅O im mittleren Infrarot vor einer Vielzahl von Problemen steht: Bedingt durch die pyrolytische Darstellung des OC₅O-Moleküls enthält das Spektrum neben den ν_4 - und ν_5 -Bandensystemen von OC₅O auch Absorptionen der Kohlenstoffoxide CO, CO₂ und OC₃O. Vor allem das Spektrum des Kohlensuboxids OC₃O weist bedingt durch die niedrigliegende, sehr anharmonische Knickschwingung ν_7 eine Vielzahl von Absorptionen im Bereich der intensivsten Streckschwingung ν_3 auf, die von *hot bands* herrühren. Diese *hot bands* überlagern jedoch die ν_4 -Bande von OC₅O. Als Folge dieser Überlagerungen und der Tatsache, daß das OC₅O-Molekül mit rund 0.027 cm⁻¹ eine dreimal kleinere Rotationskonstante als OC₃O besitzt und ebenfalls niedrigliegende Knickschwingungen aufweist, ist das Bandensystem der intensivstärksten Streckschwingung ν_4 von OC₅O kaum rotationsmäßig aufzulösen.

Die zu erwartende hohe Zustandsdichte im mittleren Infrarot um 2200 cm⁻¹ läßt eine starke globale und/oder lokale Störung der an den Übergängen beteiligten oberen Zustände erwarten. Aufgrund des Fehlens von Mikrowellendaten, das OC₅O-Molekül besitzt kein permanentes

elektrisches Dipolmoment, und der Störung der oberen Zustände sollte eine Zuordnung von *hot bands* kein einfaches Unterfangen sein.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es daher, basierend auf den Arbeiten von HOLLAND *et al.* [1, 2] durch Molekularstrahlexperimente an OC₅O Versuchsbedingungen zu finden, die es erlauben, durch Reduzierung der Anzahl der *hot bands* sowohl des OC₅O- als auch des OC₃O-Moleküls die Fundamentalbande ν_4 von OC₅O eindeutig zuzuordnen und eventuell indirekt durch die Analyse einer *hot band* und einer Differenz- oder Kombinationsbande die Lage einer der niedrigstliegenden Knickschwingungen abzuschätzen. In Anbetracht des sehr niedrigen Dampfdruckes des OC₅O-Pyrolysevorläufers und dessen Explosivität war es klar, daß solche Experimente nur mit OC₅O-Lösungen durchgeführt werden können.

Zunächst werden im folgenden die experimentellen Bedingungen der FTIR-Messungen an OC₅O vorgestellt, bevor die Analyse des Spektrums folgt. Im Anschluß folgt eine qualitative Abschätzung der Lage der niedrigstliegenden, potentiell quasilinearen Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} .

7.3.1 Messung des MIR-Spektrums von OC₅O in der 3 m-Absorptionszelle

In Anlehnung an die Experimente von HOLLAND *et al.* wurden wiederum Experimente an OC₅O in einer Absorptionszelle durchgeführt. OC₅O wurde direkt durch die Pyrolyse von 2,4,6-Trisdiazo-1,3,5-cyclohexatrien hergestellt. Der Vorläufer, der in einem einseitig verschlossenen Quarzrohr auf rund 393 K geheizt wurde, wurde direkt in die Pyrolysezone, die mit einem 7 cm langen Röhrenofen, einem Ersatzheizelement eines HammerlötKolbens der Firma ERSA, auf rund 850 K geheizt wurde, gebracht und dort pyrolysiert. Die maximale Vorläufertemperatur betrug kurzzeitig 420 K, oberhalb dieser Temperatur besteht akute Explosionsgefahr! Das Pyrolyserohr wurde mittels Normalschliff-Duranglasrohren mit der Absorptionszelle verbunden, die auf 213 K gekühlt wurde. Das Teflonventil der Zelle wurde ein wenig geöffnet, so daß sich ein sehr langsamer Fluß durch die Zelle einstellte. Der Substanzdruck in der Zelle betrug rund 0.18 mbar. Als Strahlungsquelle wurde der Globalar verwendet, wobei der Durchmesser der Apertur auf 1.15 mm begrenzt wurde.

Insgesamt konnten 100 Scans bei einer Zellentemperatur von 213 K erhalten werden, die addiert wurden. Da die zu erwartende Doppler-Verbreiterung bei 2 200 cm⁻¹ und 213 K rund 2.4×10^{-3} cm⁻¹ beträgt, wurden die Messungen mit einer instrumentellen Auflösung von 2.1×10^{-3} cm⁻¹ durchgeführt. In der Tabelle 7.4 sind die Meßparameter nochmals zusammengefaßt.

Die Aufarbeitung des Spektrums erfolgte auf die bereits in Kapitel 5.5.1 geschilderte Weise. Das Transmissionsspektrum ZTC5O2D1.1 befindet sich auf der beigelegten *Compact Disc* unter C5O2.a.zip im Verzeichnis FTIR/Zelle/TFILE/C5O2. Eine Auflistung sämtlicher Dateinamen der Hintergrundspektren, der einzelnen Meßblöcke, der Kalibrationsdateien, der Peaklisten und der Transmissionfiles finden sich im Anhang F. Diese Files befinden sich ebenfalls auf der beigelegten *Compact Disc*.

Da eine direkte Identifizierung der ν_4 -Bande von OC₅O in diesem Transmissionsspektrum unmöglich ist, wurde ein zusätzliches Spektrum aufgenommen, nachdem die Zelle rund drei Stunden verschlossen war. Dieses Spektrum, das den Namen ZTC5O2D2.1 trägt, wurde dann als Referenz verwendet. In der Abbildung 7.2 sind die erhaltenen Transmissionsspektren abgebildet. Der obere Bereich der Abbildung (ZTC5O2D1.1) zeigt das Spektrum der Pyrolyseprodukte

Tabelle 7.4 Instrumentelle Parameter zur Aufnahme der Infrarot-Spektren von OC₅O.

	2 000 cm ⁻¹ bis 2 500 cm ⁻¹
Strahlungsquelle	Globalar
Apertur	1.15 mm
Meßbereich	1 860 - 2 790 cm ⁻¹
Strahlenteiler	Si:CaF ₂
Detektor	InSb-Halbleiter
opt. Filter	#5, 1 950 – 2 750 cm ⁻¹
elektronische Filter	1 737 – 2 923 cm ⁻¹
Fenster	CaF ₂
instrum. Auflösung	0.002 1 cm ⁻¹
Anzahl der Scans	100
optische Weglänge	3.02 m
Temperatur	213 K
Substanzdruck	0.18 mbar

des OC₅O-Vorläufers 2,4,6-Trisdiazo-1,3,5-cyclohexatrien. Man erkennt Absorptionen von CO, OCO, OC₃O und OC₅O. In der unteren Abbildung ist das Spektrum dargestellt, das man durch Verwendung des Single-Beam Spektrums C5O2D2.1 als Background erhält. Als einzige Absorption zwischen 2 190 und 2 250 cm⁻¹ ist das ν_4 -Bandensystem von OC₅O zu erkennen. Offensichtlich ist das OC₅O-Molekül wesentlich instabiler als OC₃O.

7.3.2 Messung des MIR-Spektrums eines OC₅O-Molekularstrahles

Mit den Schwingungsmoden ν_8 und ν_{11} besitzt das OC₅O-Molekül zwei niedrigliegende, potentiell quasilineare Knickschwingungen. Daher weisen die Bandensysteme der Streckschwingungen im mittleren Infrarot sehr komplexe Strukturen auf und sind nur teilweise aufgelöst. Aus diesem Grund wurden ebenfalls Molekularstrahlexperimente mit OC₅O durchgeführt. Diese Arbeiten waren mit einem erheblichen experimentellen Aufwand verbunden, da der Dampfdruck des OC₅O-Vorläufers (rund 3×10^{-3} mbar bei Raumtemperatur) viel zu gering ist, um diesen direkt in eine Trägergasexpansion zu pyrolysieren. Vor den eigentlichen Jet-Experimenten mußten daher größere Mengen an OC₅O/Isopropylcyclohexan-Lösungen hergestellt werden, da diese einen hinreichend hohen Dampfdruck an OC₅O aufweisen sollten. In der Abbildung 7.3 ist die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Pyrolyseapparatur abgebildet, die in ähnlicher Form von MAIER und Mitarbeitern verwendet wurde [4, 13].

Der Pyrolysevorläufer 2,4,6-Trisdiazo-1,3,5-cyclohexatrien wurde mit einem 5 cm langen Ersatzheizelement eines HammerlötKolbens auf eine Temperatur zwischen 390 K und 420 K in einem Quarzrohr des Durchmessers 18 mm gebracht. Direkt nach dieser Heizzone schloß sich eine rund 7 cm lange Pyrolysezone an, die mit einem Heizelement auf rund 850 K geheizt wurde. Über einen Young-Hahn wurden dann geringe Mengen des Lösungsmittels Isopropylcyclohexan zugeführt, so daß der Gesamtdruck in der Vakuumapparatur unter langsamen Flußbedingungen rund 0.20 mbar betrug. Das Gemisch der Pyrolyseprodukte und des Lösungsmittels wurde daraufhin an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger kondensiert. Insgesamt konnten durchschnittlich rund 80 mg Vorläufer pro Stunde umgesetzt werden. Legt man die von ULRICH [10] spezifizierte Ausbeute von maximal 20 % OC₅O zugrunde, so entspricht dies der

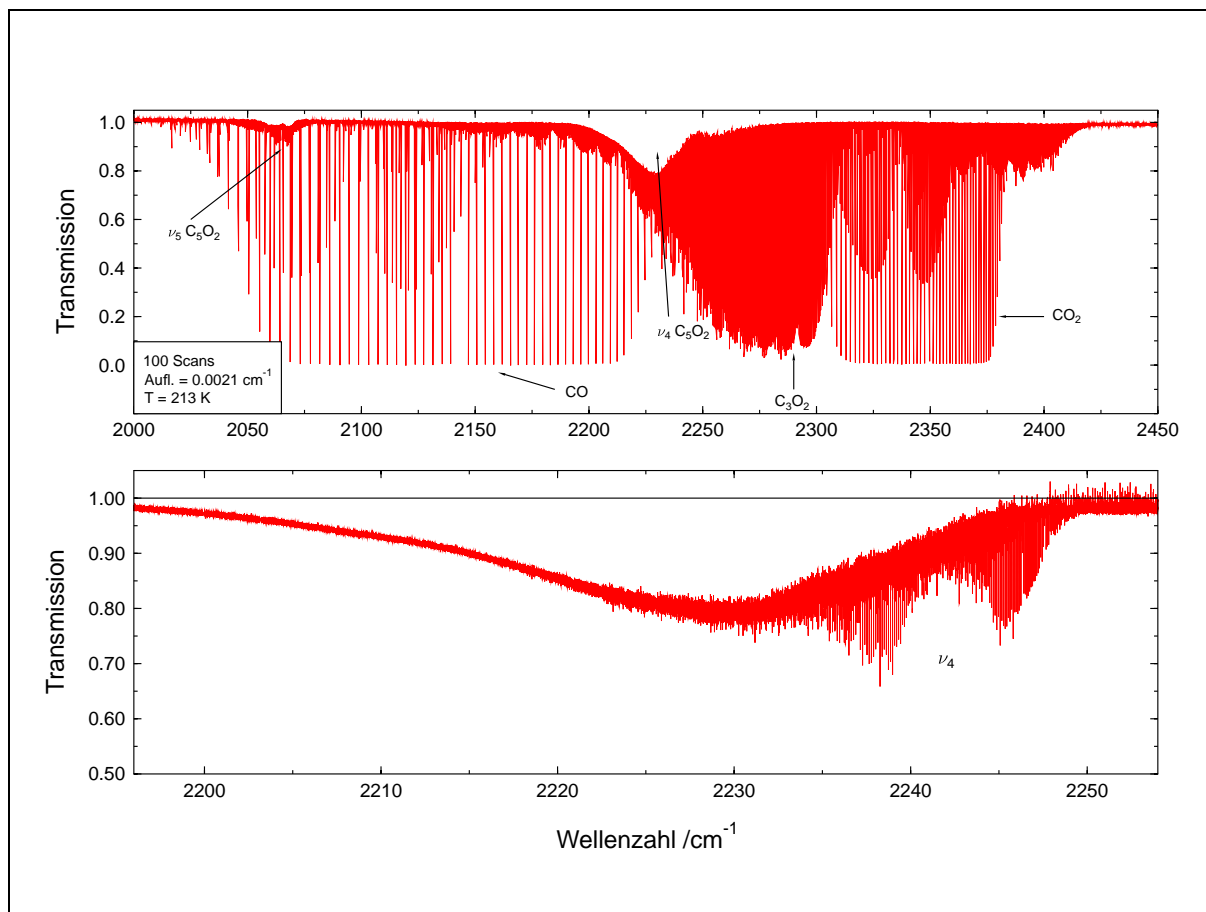


Abbildung 7.2 Oben: Transmissions-Spektrum der Pyrolyse-Produkte des OC_5O -Vorläufers. Zellentemperatur: 213 K, 100 Scans wurden addiert, instrumentelle Auflösung: 0.0021 cm^{-1} , Doppler-Verbreiterung: 0.0024 cm^{-1} . Unten dargestellt ist das Transmissions-Spektrum, das man durch Verwendung des Spektrums C5O2D2.1 als Background erhält. Zu sehen ist nur die ν_4 -Fundamentalbande, die aus einem nicht aufgelösten Untergrund herausragt. Die eingezeichnete schwarze Linie zeigt den zu erwartenden Verlauf der Basislinie an und verdeutlicht, daß aufgrund der enormen Liniendichte das Bandensystem der ν_4 -Schwingung kaum aufgelöst ist.

Abscheidung von rund 8 mg OC_5O pro Stunde. Das kondensierte Gemisch wurde dann vorsichtig in ein gekühltes Probenrohr überkondensiert, wobei die entstehende dreiprozentige Lösung gelb-grün gefärbt ist. Das Überkondensieren muß im Dunklen erfolgen, da das gelöste OC_5O unter Lichteinfluß zur Polymerisation neigt. Versuche, die Polymerisationsneigung durch Zugabe eines Radikalinhibitors (4-tert-Butylbrenzcatechin) zu unterbinden, schlugen fehl. Nach rund zwei bis drei Minuten polymerisiert das gelöste OC_5O im Sonnenlicht.

Im weiteren Verlauf wurden pro Tag durchschnittlich rund 400 mg Vorläufer umgesetzt, dies entspricht der Herstellung von ungefähr 1.5 ml der Lösung. Nach rund 5 Wochen wurden rund 40 ml Lösung erhalten, die für die Molekularstrahlexperimente verwendet wurden. Diese Experimente wurden in analoger Weise zu den NCCNO-Experimenten durchgeführt (vgl. Abbildung 5.7). Ein Teil der Lösung wurde in eine mäßig geheizte Kühlfalle gefüllt, und über eine Zuleitung wurde Argon unter einem Druck von 150 mbar durch die Lösung geleitet. Das entstehende Argon-Lösungsmittel-Gemisch wurde über eine Teflonleitung zur Expansionsdüse geleitet. Zur Expansion des Gasgemisches wurde eine Edelstahllochdüse mit einem Durchmesser von 0.3 mm verwendet. Der Hintergrunddruck in der Expansionskammer betrug 3 bis 4×10^{-4} mbar. Auf-

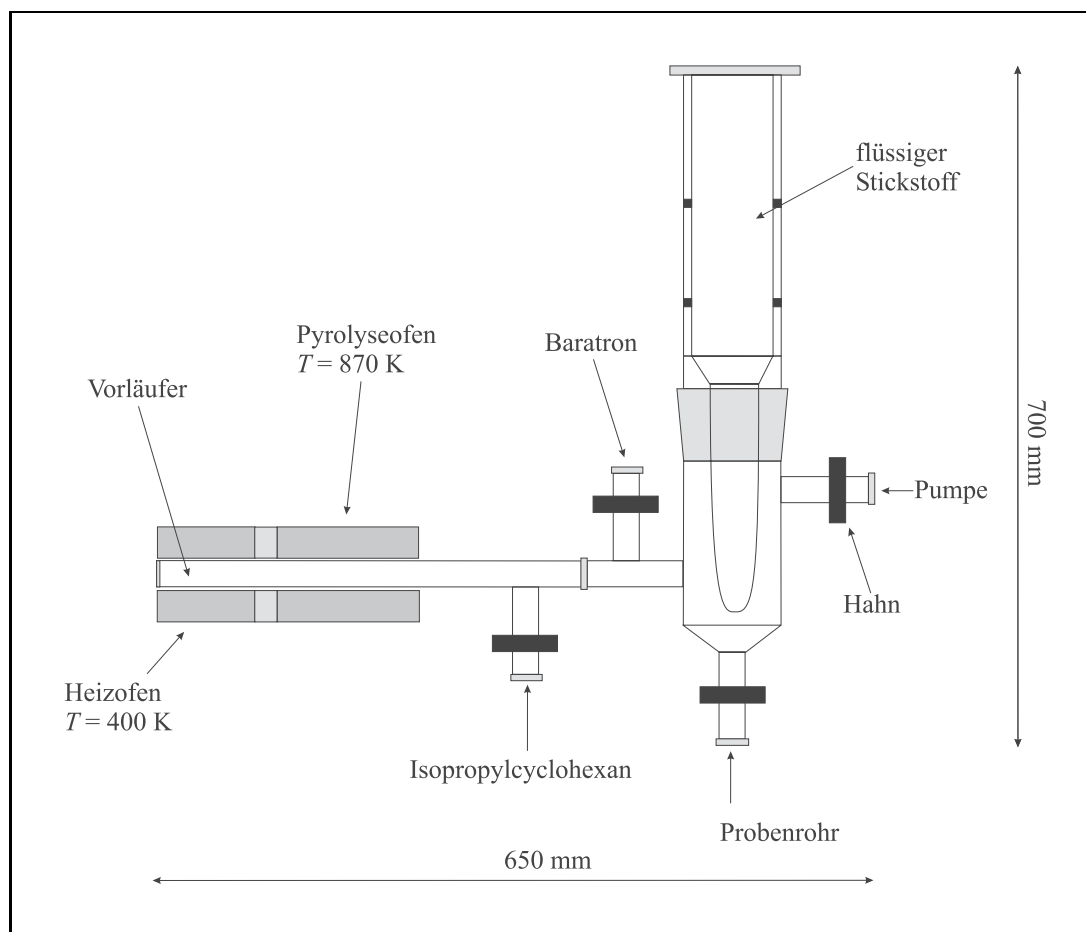


Abbildung 7.3 Schematische Darstellung der OC₅O-Pyrolyseapparatur.

grund der divergenten Expansionscharakteristik des Jets wurde die instrumentelle Auflösung des FT-Spektrometers auf 0.008 cm^{-1} begrenzt. Insgesamt konnten 60 Scans aufgenommen werden, die addiert wurden. Die experimentellen Bedingungen entsprechen den in der Tabelle 7.4 aufgeführten mit der Ausnahme, daß der Aperturdurchmesser auf 1.3 mm festgelegt wurde.

Das berechnete Transmissionsspektrum ZTJETWZ1.1 befindet sich auf der beigelegten *Compact Disc* im Verzeichnis FTIR/Jet/TFILE/C5O2. Eine Auflistung sämtlicher Dateinamen der Hintergrundspektren, der einzelnen Meßblöcke, der Kalibrationsdateien, der Peaklisten und der Transmissionfiles finden sich im Anhang F. Diese Files befinden sich ebenfalls auf der beigelegten *Compact Disc*.

7.4 Zuordnung der Rotations-Vibrationsübergänge

In der Abbildung 7.4 ist ein Ausschnitt des erhaltenen FTIR-Spektrums des OC₅O-Molekularstrahles von 2000 bis 2450 cm^{-1} dargestellt. In dem abgebildeten Spektrum finden sich einerseits Absorptionen von H₂O und OCO, die auf Absorptionen von Restgas in den Spektrometerkammern zurückzuführen sind, andererseits erkennt man deutlich die Absorptionen der stärksten Streckschwingungsbanden der Pyrolyseprodukte OC₅O und OC₃O, die in diesem Spektrum deutlich voneinander separiert sind. Bei näherer Betrachtung lassen sich auch Rotations-Vibrations-Linien der Streckschwingung ν_5 von OC₅O mit einer Transmission von 0.995 erkennen. Die Rotationstemperatur wurde anhand Gleichung (4.39) zu $(13.2 \pm 1.6)\text{ K}$ bestimmt; sämtliche Banden konnten vollständig rotationsaufgelöst gemessen werden. Versuche, durch Ver-

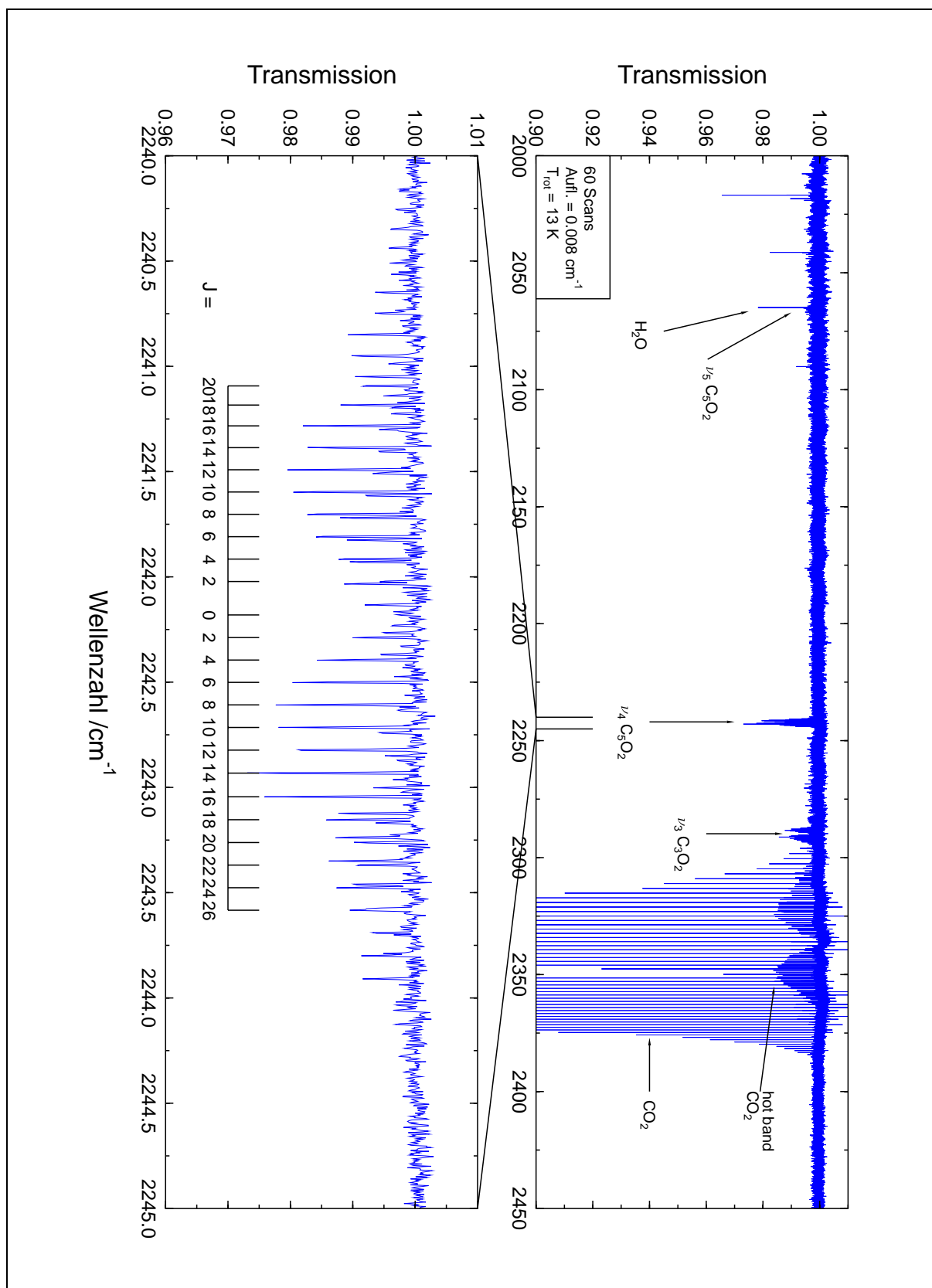


Abbildung 7.4 Das FTIR-Spektrum einer OC_5O /Isopropylcyclohexan/Argon-Expansion durch die Edelstahllochdüse. Der Expansionsdruck betrug rund 150 mbar. Aufgrund der divergenten Expansionscharakteristik des Jets wurde die instrumentelle Auflösung auf 0.008 cm^{-1} festgelegt. Die Zuordnungen der verschiedenen Banden sind eingezeichnet. In der unteren Abbildung ist die ν_4 -Bande samt den J -Zuordnungen dargestellt.

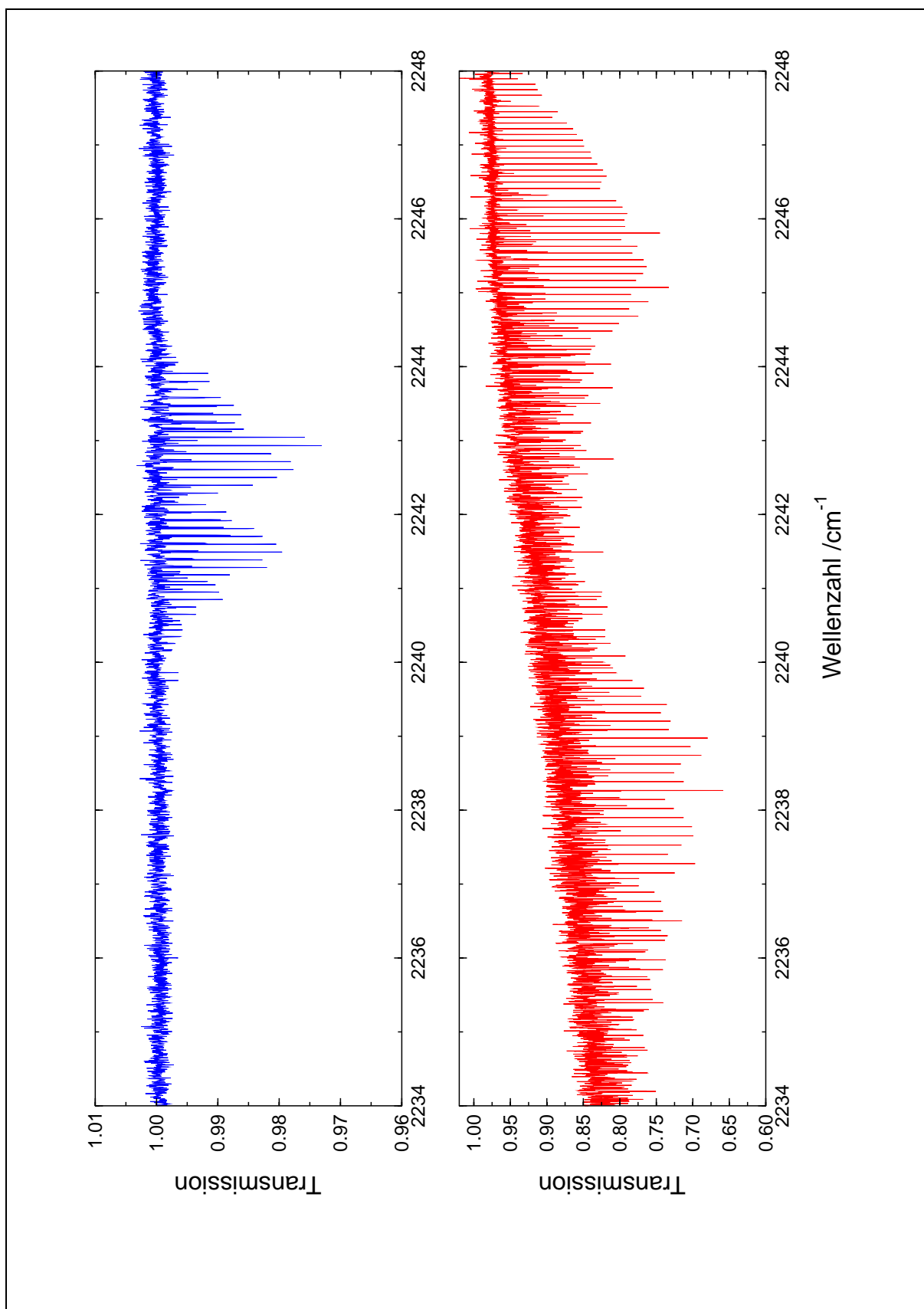


Abbildung 7.5 Ausschnitt aus dem Bandensystem der Streckschwingung ν_4 von OC₅O. Blau gezeichnet ist das FTIR-Spektrum des OC₅O-Molekularstrahls. Expansionsdruck: 150 mbar, instrumentelle Auflösung: 0.008 cm⁻¹, Rotationstemperatur: $T_{rot} = 13$ K. Das bei 213 K erhaltenen OC₅O-Spektrum ist rot gekennzeichnet. Absorptionsweglänge: 3.02 m, Substanzdruck: 0.18 mbar, instrumentelle Auflösung: 0.0021 cm⁻¹.

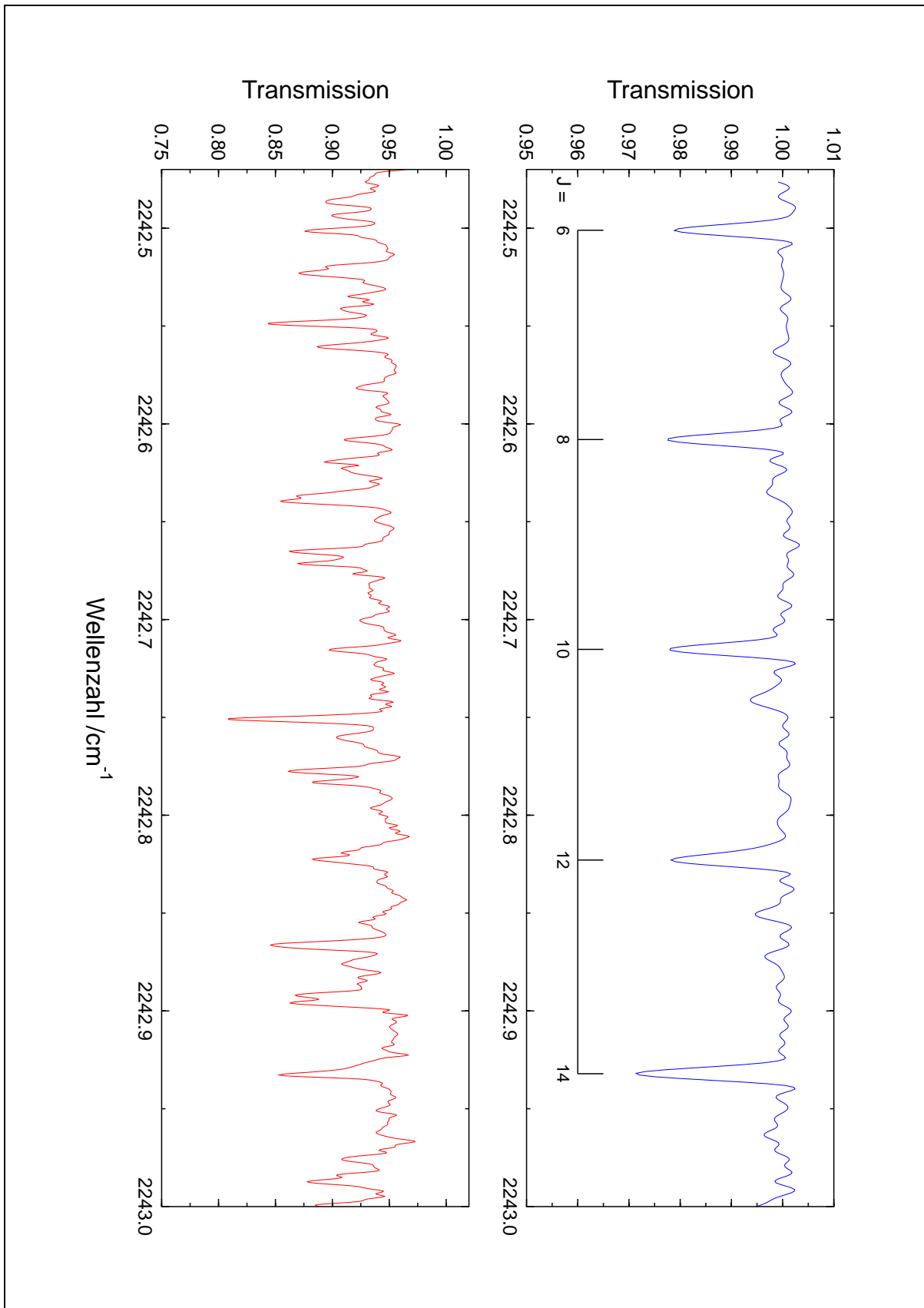


Abbildung 7.6 Vergrößerter Ausschnitt des R-Zweiges der ν_4 -Bande von OC_5O . Blau gezeichnet ist das FTIR-Spektrum des OC_5O -Molekularstrahls. Dargestellt sind die Übergänge R(6) bis R(14) der ν_4 -Fundamentalbande, instrumentelle Auflösung: 0.008 cm^{-1} . Darunter ist das bei 213 K erhaltene Spektrum abgebildet, instrumentelle Auflösung: 0.002 cm^{-1} .

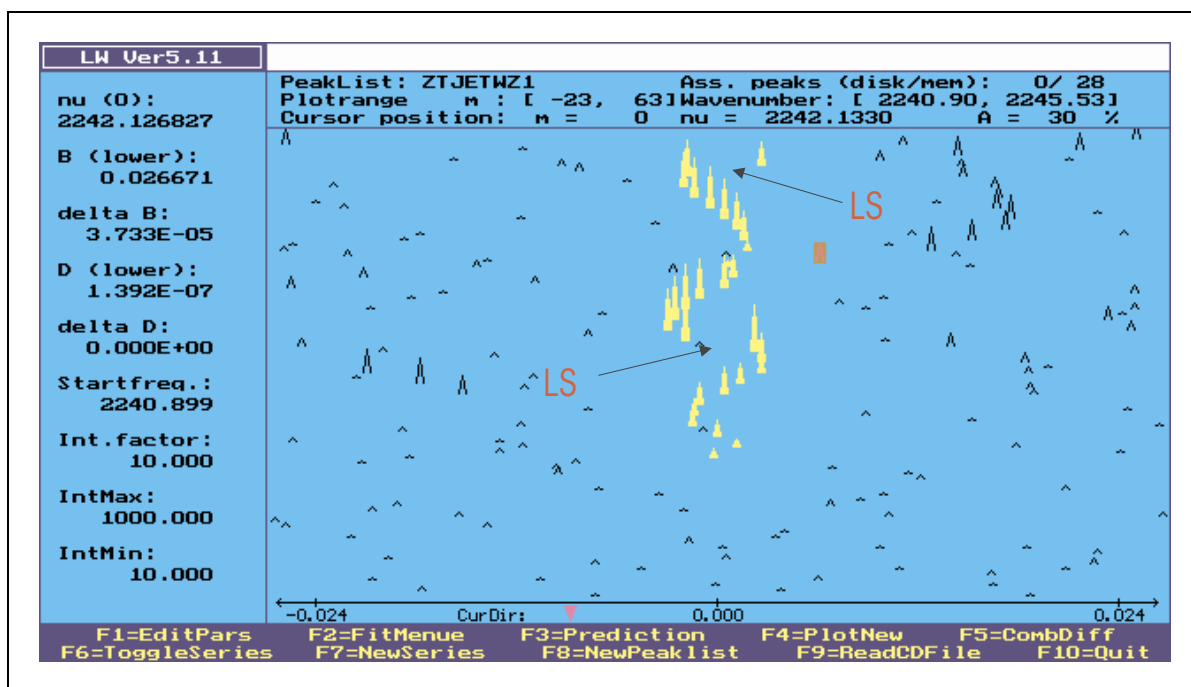


Abbildung 7.7 Loomis-Wood-Diagramm des ν_4 -Bandensystems eines OC_5O -Molekularstrahles. Markiert ist die Fundamentallande. Deutlich zu sehen ist die globale Störung der Serie. LS markiert die beiden lokalen Störungen der Bande.

wendung einer Schlitzdüse oder eines anderen Trägergases (N_2 oder He) einen wärmeren Molekularstrahl zu erzeugen, um möglicherweise *hot bands* sehen zu können, schlugen fehl, da in diesem Fall sämtliche Absorptionen verschwanden.

Im unteren Teil der Abbildung 7.4 ist ein vergrößerter Ausschnitt der intensitätsstärksten Streckschwingungsbande ν_4 von OC_5O samt der J -Zuordnung dargestellt. Wie man deutlich erkennt, setzt sich das ν_4 -Bandensystem aus zwei erkennbaren Subbanden zusammen. Es handelt sich um die ν_4 -Fundamentallande und eine Bande, die nicht zugeordnet werden konnte. Der obere Zustand dieser unbekannten, wesentlich intensitätsschwächeren, Bande kann möglicherweise für die Störungen des ν_4 -Schwingungszustandes verantwortlich ist. Da im aufgenommenen ν_3 -Bandensystem des OC_3O -Moleküls ansatzweise Absorptionen der ersten *hot band* $(\nu_3 + \nu_7)^1 - (\nu_7)^1$ zu sehen sind, kann man in Analogie vermuten, daß es sich um eine *hot band* der Streckschwingung ν_4 mit einer der niedrigliegenden Knickschwingungen handelt, die vielleicht durch eine Coriolis-Resonanz mit ν_4 verstärkt wird. Bei solch einem Übergang handelt es sich um eine Senkrechtlande, die einen Q-Zweig aufweisen sollte. Im Jet-Spektrum ist jedoch um 2242 cm^{-1} kein Q-Zweig zu erkennen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß dieser Q-Zweig einfach zu intensitätsschwach ist; der Q-Zweig der Bande $(\nu_3 + \nu_7)^1 - (\nu_7)^1$ von OC_3O ist beispielsweise ebenfalls sehr schwach. Andererseits kann man wiederum annehmen, daß es sich möglicherweise um eine durch Resonanz mit ν_4 verstärkte Bande handelt, die Übergänge vom Grundzustand in einen unbekannten angeregten Zustand beinhaltet. Aus dem vorliegenden Spektrum kann das Zentrum dieser Bande zu 2242.54 cm^{-1} abgeschätzt werden. Eine eindeutige Zuordnung ließ sich aus den vorliegenden Daten jedoch nicht durchführen.

Die Abbildung 7.5 zeigt einen Vergleich des bei 213 K aufgenommenen OC_5O -Spektrums mit dem Spektrum eines OC_5O -Molekularstrahles. Wie man erkennt, existiert sowohl im P- als auch im R-Zweig eine deutliche Lücke zwischen beiden Spektren, die sich ungefähr zwischen $J'' = 20$

und $J'' = 40$ erstreckt. In der Abbildung 7.6 ist nochmals ein vergrößerter Ausschnitt des R-Zweiges dieser Bande zu sehen, der den drastischen Abkühlungseffekt der Überschallexpansion und die damit einhergehende Reduktion der Liniendichte verdeutlicht.

Die für diesen Bereich ermittelte Linienliste des Molekularstrahlspektrums wurde nun in das Loomis-Wood-Programm LW51 eingelesen. In der Abbildung 7.7 ist das erhaltene Loomis-Wood-Diagramm abgebildet. In diesem Diagramm erkennt man deutlich die ν_4 -Fundamentale, die im P-Zweig Rotations-Vibrations-Übergänge bis $J'' = 20$ und im R-Zweig bis $J'' = 36$ beinhaltet. Die Bande weist in diesem Bereich niedriger Rotationsquantenzahlen eine deutliche globale Störung auf, darüberhinaus erkennt man sowohl im P- als auch im R-Zweig eine lokale Resonanz (LS), über die die J -Zuordnung zweifelsfrei getroffen werden konnte. Offensichtlich ist der obere Schwingungszustand bei $J' = 17$ lokal sehr stark gestört, so daß die Rotations-Vibrationsübergänge R(16) und P(18), die beide zu diesem Niveau führen, eine deutliche Abweichung von der eigentlich zu erwartenden Übergangswellenzahl zeigen. Auf Grundlage dieser J -Zuordnung konnte das Bandenzentrum der ν_4 -Schwingungsfundamentalen aus den Molekularstrahldaten zu $2242.128\,93\,(29)\,\text{cm}^{-1}$ bestimmt werden. Der errechnete Schwingungstermwert unterscheidet sich damit um rund $0.11\,\text{cm}^{-1}$ von HOLLANDS [1, 2] ermitteltem Wert, dessen J -Zuordnung offensichtlich nicht korrekt ist.

In der Tabelle 7.5 sind die aus den FTIR-Jet-Messungen gewonnen spektroskopischen Konstanten aufgeführt. Zur zufriedenstellenden Anpassung der 23 Rotations-Vibrations-Übergänge mußten aufgrund der starken Störung der ν_4 -Bande Zentrifugalverzerrungskonstanten höherer Ordnung bis einschließlich L_v angepaßt werden.

Unter Berücksichtigung der Molekularstrahldaten der Streckschwingung ν_4 wurden nun die Rotations-Vibrationsübergänge aus höher angeregten Rotationszuständen anhand des bei 213 K aufgenommenen Zellenspektrums zugeordnet. In der Abbildung 7.8 ist das dazugehörige Loomis-Wood-Diagramm abgebildet. Deutlich zu sehen ist, daß auch die höheren Rotationszustände des ν_4 -Schwingungszustandes sehr stark gestört sind. In diesem Diagramm gibt es jedoch keinerlei Hinweise auf Übergänge von Störungspartnern oder aber auf Übergänge von *hot bands* aus angeregten Zuständen der niedrigliegenden Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} . In der Abbildung 7.5 sind zum Vergleich das Jet- und das Zellenspektrum von OC_5O gegenübergestellt. Wie bereits erwähnt, existiert sowohl im P- als auch im R-Zweig eine deutliche Lücke zwischen beiden Spektren, die sich ungefähr zwischen $J'' = 20$ und $J'' = 40$ erstreckt. Bedingt durch die Störung der ν_4 -Rotations-Vibrations-Niveaus praktisch über den gesamten J -Bereich erwies sich die Interpolation über diese Lücke schwieriger als zunächst vermutet. In der Tabelle 7.5 sind die aus dem bei

Tabelle 7.5 Berechnete effektive Konstanten für den Grundzustand (GS), den ersten angeregten (ν_4)- und (ν_5)-Zustand von OC_5O .

	$(GS)^a)$	(ν_4^a)	(ν_4^b)	(ν_5^a)
G_v / cm^{-1}		2 242.128 93 (29)	2 242.130 63 (97)	2 065.555 99 (16)
B_v / cm^{-1}	0.026 592 05 (16)	0.026 552 25 (77)	0.026 546 8 (57)	0.026 532 8 (15)
$D_v / 10^{-8} \text{cm}^{-1}$	0.142 (29)	-45.8 (48)	1.15 (32)	0.103 (23)
$H_v / 10^{-11} \text{cm}^{-1}$		-88 (10)	0.040 6 (11)	0.002 60 (46)
$L_v / 10^{-15} \text{cm}^{-1}$		503 (71)	-0.007 74 (41)	
$\sigma_v / 10^{-3} \text{cm}^{-1}$	0.581	0.581	3.79	0.581

a): Jet- und Raumtemperatur-Daten berücksichtigt, b): lediglich Raumtemperatur-Daten verwendet

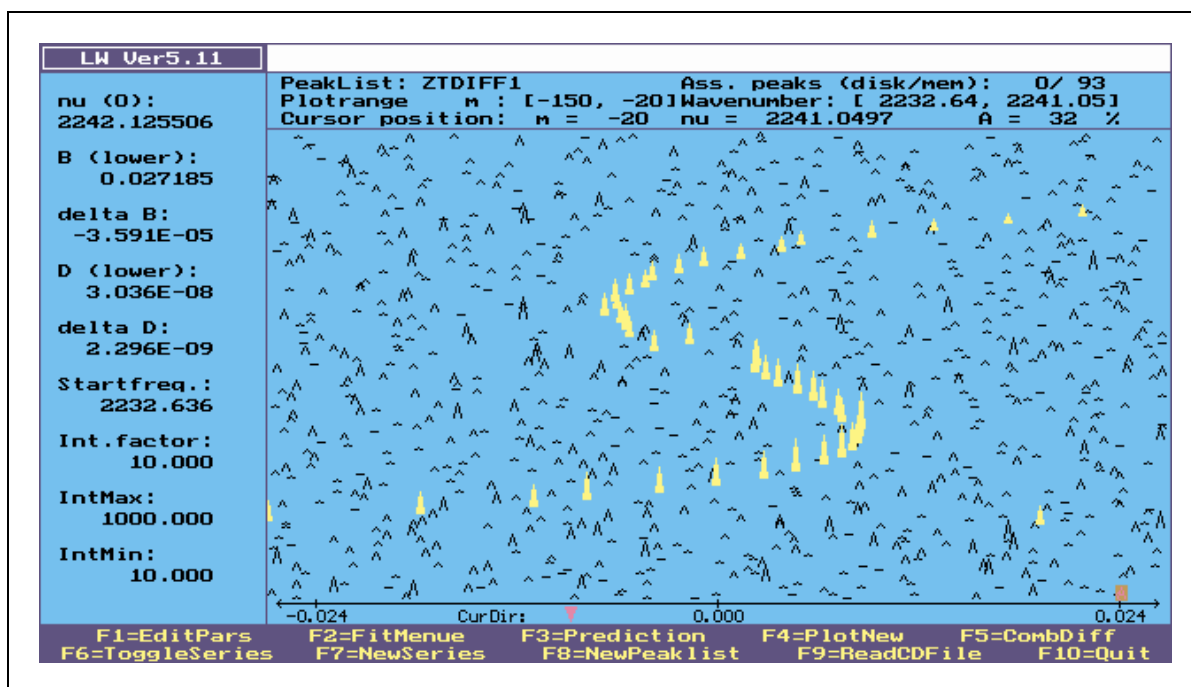


Abbildung 7.8 Ausschnitt aus dem Loomis-Wood-Diagramm der ν_4 -Bande von OC_5O , die bei 213 K in der 3 m-Absorptionszelle aufgenommen wurde. Markiert ist ein Teil des P-Zweiges.

213 K aufgenommenen Spektrum ermittelten spektroskopischen Konstanten der Vollständigkeit halber aufgeführt. Die Daten aus beiden Spektren wurden für die Anpassung berücksichtigt. Die Qualität der Anpassung ist bedingt durch die Störungen nicht sehr zufriedenstellend, daher sind die Konstanten weder physikalisch besonders aussagekräftig noch für die Extrapolation bisher unbekannter Übergänge sehr geeignet.

Das Bandensystem der Streckschwingung ν_5 um 2065 cm^{-1} ist in den Abbildungen 7.9 bis 7.11 abgebildet. Dieses Bandensystem weist einen deutlich größeren Transmissionswert auf im Vergleich zum ν_4 -System. Die Kontur der Bande erscheint zudem sehr viel symmetrischer, wobei die Fundamentale relativ zentral bezüglich dieser Kontur liegt. Die Fundamentalbände der Schwingungsmode ν_5 ist bis $J'' = 60$ praktisch sehr wenig gestört und konnte mit Hilfe des Molekularstrahlspektrums, den spektroskopischen Konstanten des Grundzustandes aus Tabelle 7.5 und einer lokalen Resonanz des oberen Schwingungszustandes bei $J' = 75$ eindeutig zugeordnet werden. Der Schwingungstermwert der Fundamentalen wurde zu 2065.55599 (16) ermittelt. Die angepaßten spektroskopischen Konstanten sind ebenfalls in der Tabelle 7.5 aufgeführt. Neben der Fundamentalen erkennt man in dem bei 213 K aufgenommenen Spektrum zwei weitere Serien. Diese Serien weisen keine intensiven Q-Zweig auf, so daß es sich um Übergänge handeln muß, bei denen sich die l -Quantenzahl nicht ändert, also $\Delta l = 0$. Eine eindeutige Zuordnung dieser Serien blieb jedoch verwehrt.

7.5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde das MIR-Spektrum von OC_5O zwischen 2000 cm^{-1} und 2450 cm^{-1} mittels hochauflösender FTIR-Spektroskopie aufgenommen. Die spektroskopischen Messungen an einer in dieser Form vollkommen neuartigen OC_5O -Isopropylcyclohexan-Argon-Expansion ermöglichte es, erstmals ein vollständig rotationsaufgelöstes Spektrum des intensivsten Streckschwingungsbandensystems ν_4 zu erhalten. Auf Grundlage dieses Spektrums

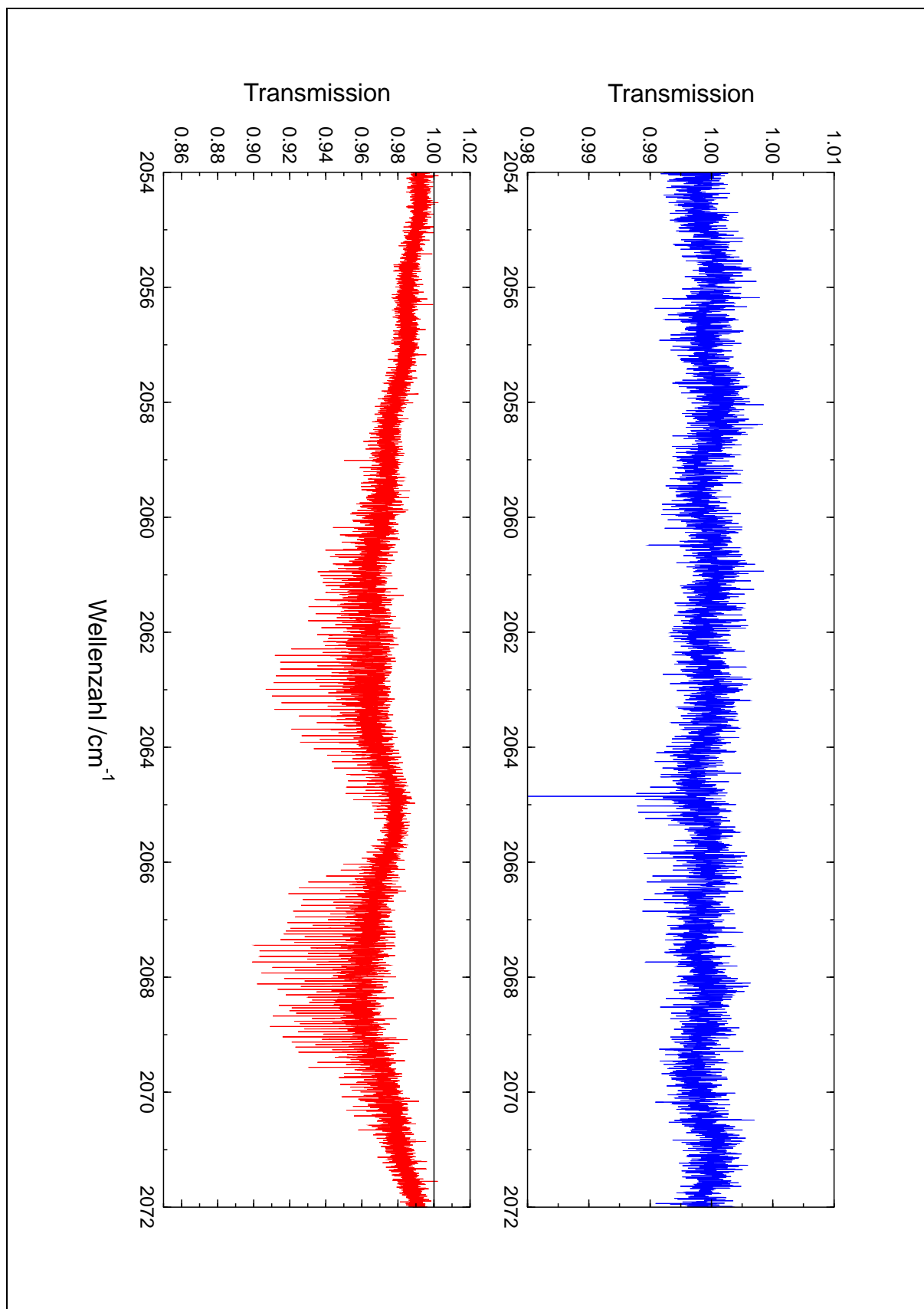


Abbildung 7.9 Ausschnitt aus dem ν_5 -Bandensystem von OC_5O . Blau gezeichnet ist das FTIR-Spektrum des OC_5O -Molekularstrahls. Darunter ist das bei 213 K erhaltene Spektrum abgebildet. Die eingezeichnete schwarze Linie verdeutlicht, daß diese Bande nicht vollständig aufgelöst ist.

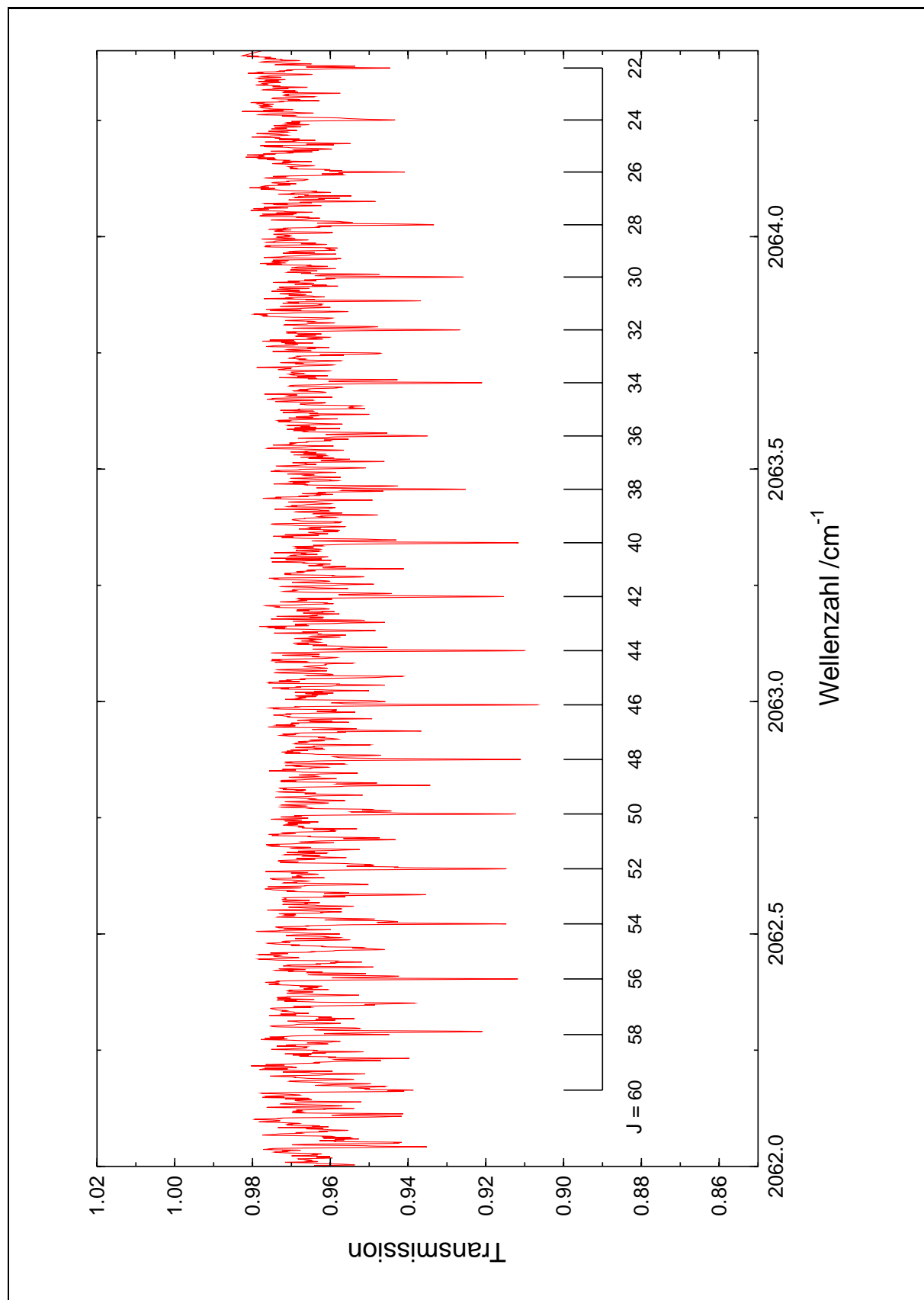


Abbildung 7.10 Ausschnitt aus dem P-Zweig der ν_5 -Bande von OC_5O . Dargestellt ist das bei 213 K erhaltene Spektrum. Zu erkennen sind die Übergänge $\text{P}(60)$ bis $\text{P}(22)$ von ν_5 .

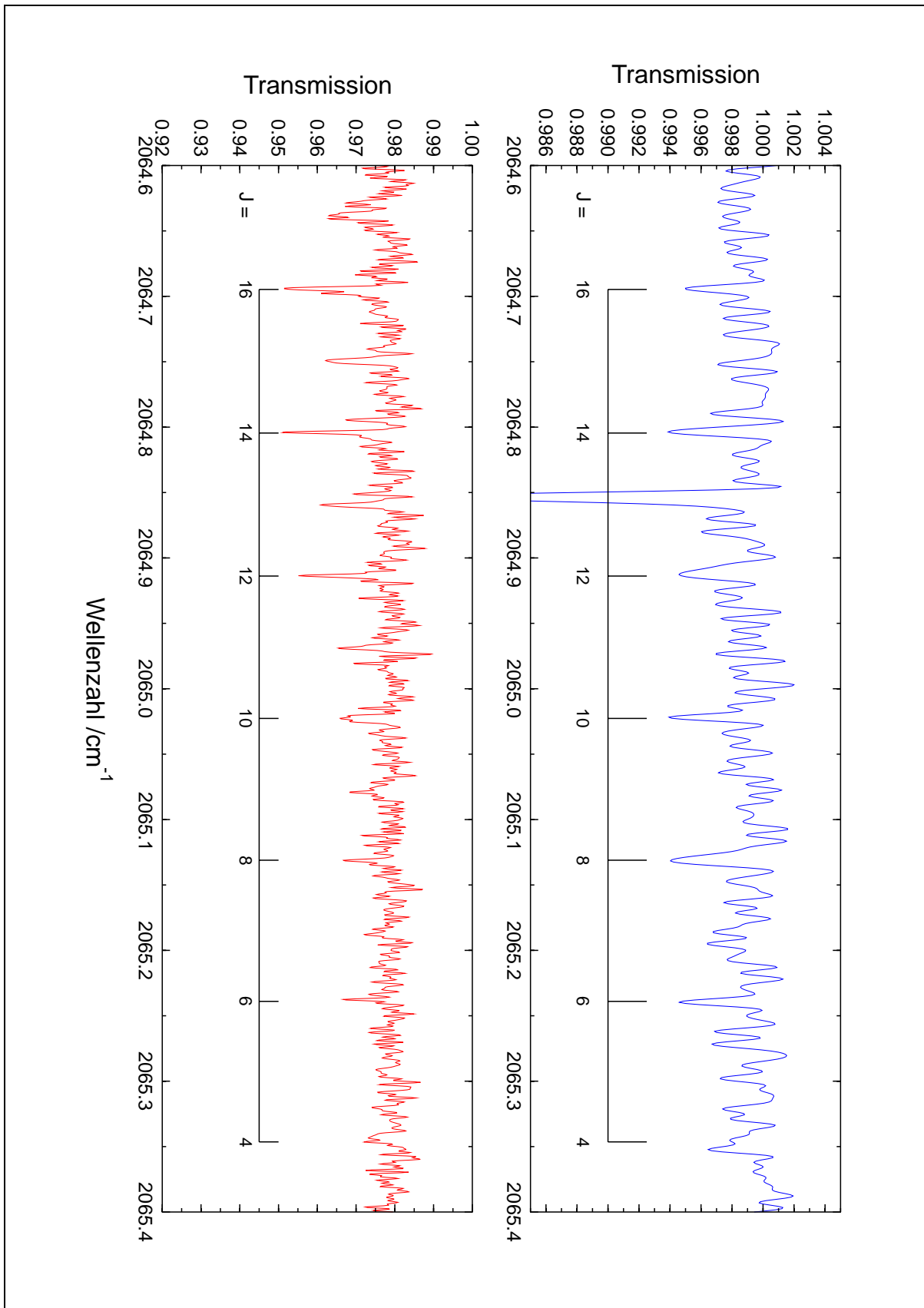


Abbildung 7.11 Vergrößerter Ausschnitt des P-Zweiges der ν_5 -Bande von OC_5O . Blau gezeichnet ist das FTIR-Spektrum des OC_5O -Molekularstrahls (instrument. Auflösung: 0.008 cm^{-1}). Darunter ist das bei 213 K erhaltene Spektrum abgebildet (instrument. Auflösung: 0.0021 cm^{-1}). Eingezeichnet sind zudem die Übergänge P(16) bis P(4) der ν_5 -Fundamentalbande.

konnten die Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten sowohl des Grundzustandes als auch des ersten angeregten ν_4 -Schwingungszustandes deutlich verbessert werden. Das Bandenzentrum wurde auf den Wert von $2\,242.128\,93\,(29)\text{ cm}^{-1}$ festgelegt. Dieser Wert weicht um rund 0.1 cm^{-1} gegenüber dem von HOLLAND ermittelten ab, dessen J -Zuordnung offenbar fehlerbehaftet war. Die Analyse des in der Absorptionszelle bei 213 K aufgenommenen Spektrums ermöglichte die Zuordnung von Rotations-Vibrations-Übergängen aus höher angeregten Rotationszuständen bis ungefähr $J = 140$.

Sowohl in dem FTIR-Spektrum des OC₅O-Jets als auch in dem bei 213 K aufgenommenen Spektrum manifestiert sich die sehr starke globale und lokale Störung des (ν_4)-Zustandes. Als Konsequenz daraus mußten zur Anpassung der Konstanten an die spektroskopischen Übergänge Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden, was die physikalische Aussagekraft dieser Konstanten sehr einschränkt. Vermutlich aufgrund dieser Störungen konnten in dem bei 213 K aufgenommenen Spektrum keinerlei Serien identifiziert werden, die von Absorptionen der sicherlich zahlreich vorhandenen *hot bands* der ν_4 -Schwingung in Kombination mit den niedrigliegenden Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} herrühren. Das Spektrum des OC₅O-Jets weist hingegen deutlich eine zweite Serie um $2\,242.5\text{ cm}^{-1}$ auf, die jedoch lediglich im P-Zweig deutlich zu erkennen ist. Hilfreich wären daher Messungen mit einem Diodenlaser an OC₅O-Molekularstrahlen in diesem spektralen Bereich. Zudem würde dies möglicherweise die Frage klären, ob diese Bande einen zumindest schwachen Q-Zweig aufweist und somit Aufschluß über die an dem Übergang beteiligten Zustände geben. Darüberhinaus könnte die wesentlich empfindlichere Diodenlaserspektroskopie die Messung an OC₅O-Molekularstrahlen mit größeren Rotations- und Vibrations-temperaturen ermöglichen und somit zum einen die J -Lücke zwischen Jet- und Zellen-Spektrum der ν_4 -Fundamentalen schließen, zum anderen Aufschluß über *hot bands* geben. Es sei an dieser Stelle jedoch angemerkt, daß es mehr als fraglich erscheint, ob die in diesem spektralen Bereich zu gewinnenden Informationen mit den heute gängigen Methoden auch ausgewertet und physikalisch interpretiert werden können.

Weiterhin konnten Rotations-Vibrations-Übergänge vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der Streckschwingung ν_5 erstmals zugeordnet werden. Der Schwingungstermwert wurde anhand den Daten, die aus dem bei 213 K aufgenommenen Spektrum gewonnen wurden, zu $2\,065.555\,99\,(16)\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Erstaunlicherweise zeigt diese Bande nur geringe Störungen oder lokale Resonanzen. Weitere Banden konnten auch in diesem System nicht zugeordnet werden. In der Abbildung 7.12 sind die beiden analysierten Normalschwingungen des OC₅O-Moleküls zusammenfassend grafisch dargestellt. Im Anhang F befinden sich sämtliche zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge samt den Abweichungen von den berechneten Linienpositionen.

Die Lage der möglicherweise quasilinearen Knickschwingungen ν_{11} und ν_8 konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden, da es aufgrund der offensichtlich sehr starken Störungen der oberen Zustände nicht gelang, entsprechende *hot bands* und Kombinations- oder Differenzbanden im ν_4 -Bandensystem zuzuordnen. Da es vor rund 10 Jahren HOLLAND nicht gelang, ein FTIR-Spektrum des ν_{11} -Bandensystems von OC₅O direkt zu erhalten, erscheint der experimentelle Weg zur ν_{11} nahezu verschlossen. Möglicherweise gelingt es aber, die sehr schwachen Bandensysteme der Knickschwingung ν_9 und ν_{10} um 500 cm^{-1} durch den Einsatz von Mehrfachreflexionsoptiken in Hochauflösung zu messen, um dort einen Hinweis auf die Schwingungen ν_8 und ν_{11} zu bekommen. In Anbetracht der zügig fortschreitenden Computerentwicklung sollte

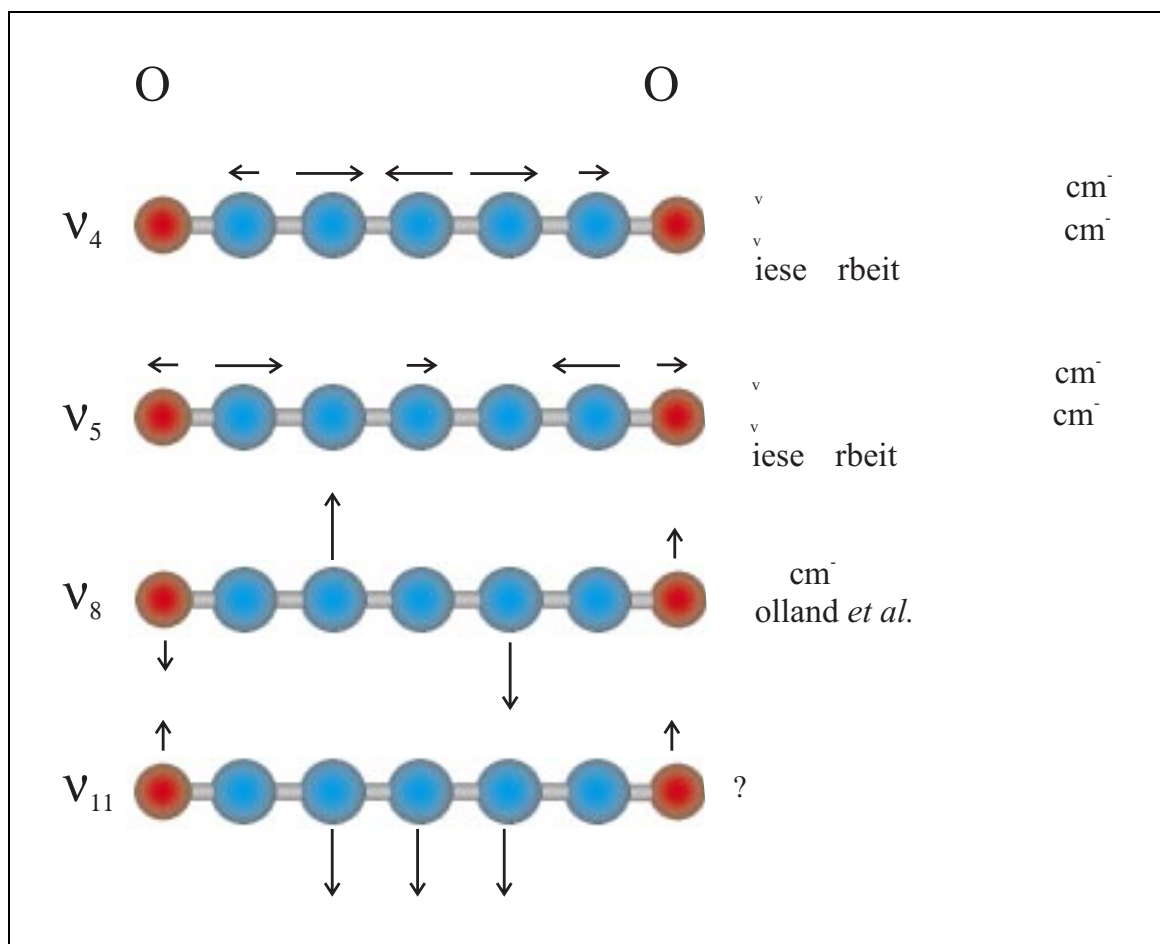


Abbildung 7.12 Einige Normalschwingungen des OC_5O -Moleküls zusammen mit den G_v -Werten und den dazugehörigen Rotationskonstanten.

es prinzipiell ebenfalls möglich sein, ein geeignetes *ab initio*-Verfahren zu finden, um zunächst die Lage der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 von OC_3O zufriedenstellend berechnen zu können, um diese Methode dann am OC_5O anzuwenden. Ist die Lage der Schwingung ν_{11} einigermaßen sicher abgeschätzt, so könnte man mit Hilfe der Terahertz-Spektroskopie versuchen, diese direkt zu messen.

An dieser Stelle sollen nun einige qualitative Betrachtungen zu dem Verhalten der beiden niedrigstliegenden Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} von OC_5O folgen. Dazu wird zunächst qualitativ auf die elektronische Struktur von OC_3O und OC_5O eingegangen. Als Grundlage dieser Betrachtungen steht die BENTsche Regel [14], aus der man ableiten kann, daß freie Elektronenpaare bevorzugt Orbitale mit hohem s-Charakter besetzen. Überträgt man nun diese Regel auf das π -System der Heterokumulene, so kann man folgern, daß wenn nach dem Valence Bond (VB)-Modell Resonanzstrukturen mit merklichem Beitrag zur Gesamt-Elektronenkonfiguration existieren, bei denen ein freies Elektronenpaar ein p -Orbital besetzt, die lineare Konfiguration ungünstiger gegenüber einer gewinkelten wird, da der s -Charakter dieses Orbitals erhöht wird. LICHAU folgerte nun daraus [15], daß wenn bei Zentralatomen eines linearen Moleküls, die das Zentrum einer anharmonischen Knickschwingung darstellen, die π -Elektronendichte erhöht ist, ebenfalls die Barriere zur Linearität erhöht ist. Mit zunehmender π -Elektronendichte nimmt also die Energie der linearen Gleichgewichtskonfiguration zu. Als Beispiel sei zunächst einmal das OC_3O -Molekül angeführt. Für dieses Molekül lassen sich eine Vielzahl von Resonanzstrukturen formulieren, von denen die wichtigsten in der Abbildung 7.13 aufgeführt sind. Wie man sieht,

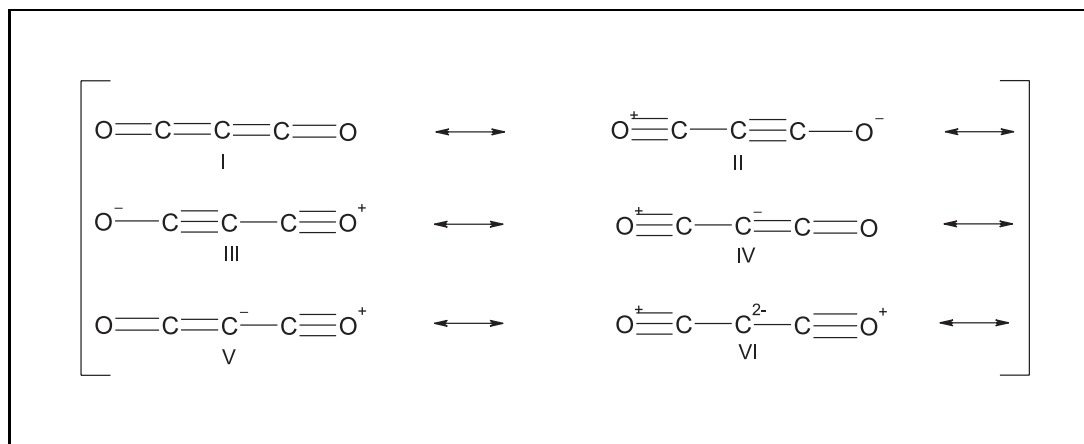
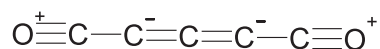


Abbildung 7.13 Einige Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Elektronenkonfiguration des OC_3O -Moleküls.

existieren einige Resonanzstrukturen, bei denen das zentrale C-Atom ein freies Elektronenpaar aufweist. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß im gewichteten Mittel aller Resonanzstrukturen eine leicht erhöhte π -Elektronendichte an diesem Zentralatom vorherrscht, was nach der BENTschen Regel eine Neigung zur sp^2 -Hybridisierung impliziert. Dies erklärt wiederum die extrem niedrige Übergangswellenzahl der Knickschwingung ν_7 . Zur Quantifizierung dieses Effektes führte JANOSCHEK [7] B3LYP/cc-pVTZ *ab initio*-Berechnungen durch, die diese qualitative Beschreibung bestätigte. So stellte es sich heraus, daß das zentrale Kohlenstoffatom eine deutlich höhere negative Partialladung aufweist als die endständigen Sauerstoffatome. Demnach besitzt die Resonanzstruktur mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen C-Atom (VI) nahezu das gleiche Gewicht wie die mit der negativen Ladung am Sauerstoffatom (II).

In der Abbildung 7.14 sind die mit QCIS/6-311G* berechneten π -Orbitale des OC_5O -Moleküls dargestellt. Jedes dieser Orbitale ist zweifach entartet. Wie man sieht, wird dieses Molekül nicht durch kumulierte π -Bindungen, sondern im wesentlichen durch Dreizentren- π -Molekül-Orbitale bestimmt. Interessant ist die Betrachtung der Ladungsverteilung. So stellt man fest, daß die Ladung an den Sauerstoffatomen von -0.40 deutlich von den Ladungen an den C-Atomen zwei und vier mit -0.60 übertroffen wird. JANOSCHEK errechnete mit B3LYP/cc-pVTZ einen Wert von -0.40 für die Sauerstoff- und -0.42 für die C2- und C4-Atome. Dieser Befund spricht dafür, daß die vier π -Elektronen des Dreizentren-Molekülorbitals der Kohlenstoffatome C2C3C4 im wesentlichen an den C-Atomen zwei und vier lokalisiert sind. Offensichtlich besitzt die Resonanzstruktur



einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Gesamtelektronenkonfiguration. In Analogie zum OC_3O -Molekül kann man daher den Schluß ziehen, daß die C-Atome zwei und vier die Zentren einer potentiell anharmonischen, möglicherweise quasilinearen Knickschwingung darstellen. Der quasilineare Charakter sollte wesentlich weniger ausgeprägt sein als beim OC_3O , da die Ladungsdichte an diesen beiden C-Atomen geringer ist, als dies beim zentralen C-Atom des OC_3O der Fall ist.

Unter Berücksichtigung der Abbildung 7.12 kann man nun vermuten, daß die Schwingungsmode ν_8 möglicherweise quasilineare Eigenschaften besitzt oder zumindest ein ausgeprägt anharmonisches Schwingungspotential aufweist.

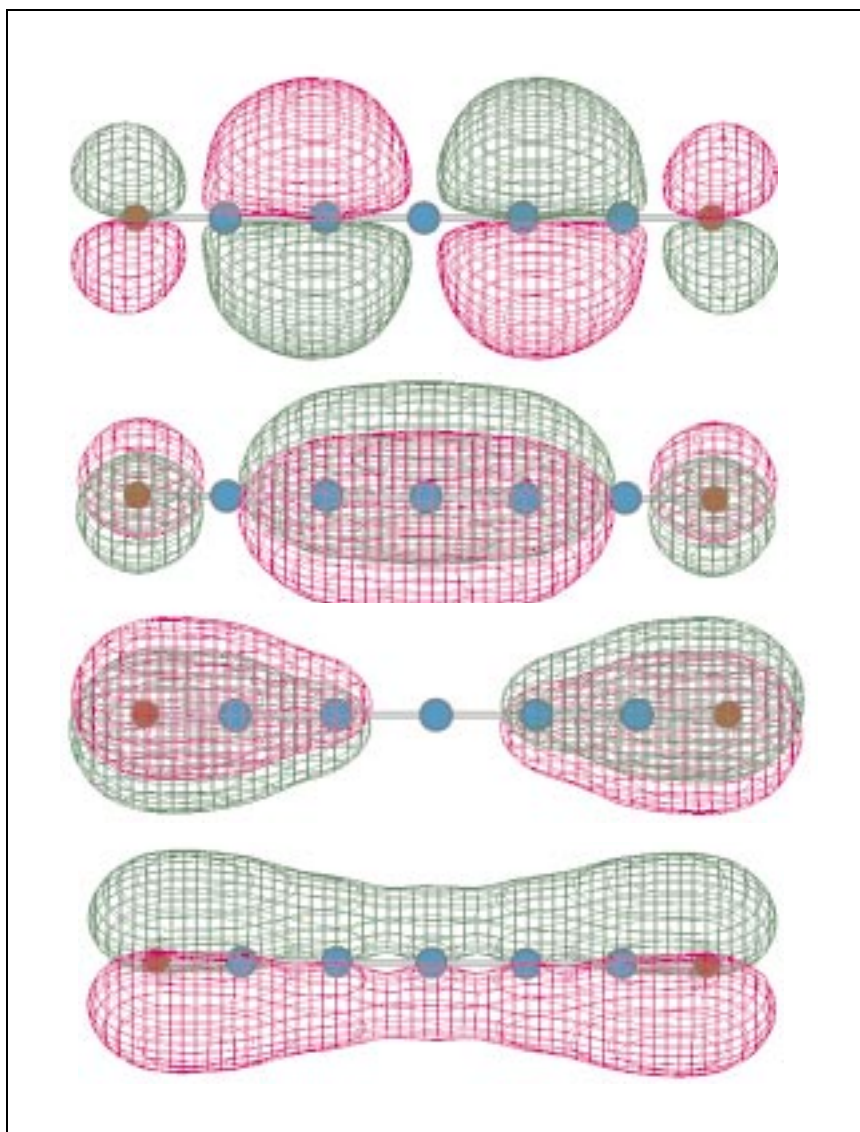


Abbildung 7.14 Die zweifach entarteten π -Orbitale des OC_5O -Moleküls. Berechnet mit MP2/6-311G*.

Auf der anderen Seite scheint es so, daß die niedrigstliegende Schwingung ν_{11} im wesentlichen eine Knickbewegung an den C-Atomen eins und fünf darstellt. Dabei handelt es sich um Kohlenstoffatome mit niedriger π -Elektronendichte und positiver Partialladung. Es ist daher anzunehmen, daß diese Schwingungsmode ein eher regulär-harmonisches Verhalten mit einer kleinen Schwingungsamplitude zeigen wird, wodurch sich wiederum das offensichtlich kleine Übergangsmoment dieser Schwingung erklären läßt.

7.6 Literaturverzeichnis

- [1] F. HOLLAND, **Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie an einigen für die Astrophysik interessanten Molekülen mit kumulierten Doppelbindungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1989).
- [2] F. HOLLAND, M. WINNEWISER, G. MAIER, H. P. REISENAUER, AND A. ULRICH, **The High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectrum of the ν_4 Band System of OCCCCCO**, *J. Mol. Spectrosc.* **130**, 470–474 (1988).
- [3] A. KLEMENC AND G. WAGNER, **Pentacarbondioxyd, $\text{O}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$** ,

- Chem. Ber.* **70**, 1880–1882 (1937).
- [4] G. MAIER, H. P. REISENAUER, U. SCHÄFER, AND H. BALLI, **C₅O₂ (1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion), ein neues Oxid des Kohlenstoffs**, *Angew. Chem.* **100**, 590–592 (1988).
- [5] R. JANOSCHEK, **Novel Carbon Suboxides and Subsulphides (C₅O₂, C₅S₂, C₄O₂, and C₂S₂: Assignment of UV and IR Spectra by Quantum Chemical Calculations**, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **232**, 147–154 (1991).
- [6] K.H. KIM, B. LEE, AND S. LEE, **Structures and Spectroscopic Properties of OC_nO (n=2-6): Density Functional Theory Study**, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **19**, 553–557 (1998).
- [7] R. JANOSCHEK, **Theoretical Studies on Heterocumulated Double Bond Systems**, *Sulfur Reports* **21**, 373–400 (1999).
- [8] E. N. KARYAKIN, A. F. KRUPNOV, AND S. M. SHAPIN, **Microwave Study of Vibration-Rotation Spectrum of Carbon Suboxide C₃O₂ in the 300- to 1000-GHZ Frequency Range**, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 283–301 (1982).
- [9] H. BALLI, V. MÜLLER, AND A. S. GEZGIN, **Einführung der Diazogruppe mit Azidiniumsalzen in Hydroxy-arene und Hydroxy-hetarene**, *Helv. Chim. Acta* **61**, 104–107 (1978).
- [10] A. ULRICH, **Neue Oxide des Kohlenstoffs**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1992).
- [11] W. SCOTT AND G. W. WATT, **Reactions in the Thiazole Series. I. Reactions of 2-Chlorobenzothiazoles with Thioureas**, *J. Org. Chem.* **2**, 148–156 (1937).
- [12] H. BALLI AND F. KERSTING, **Azidiniumsalze I, Synthese quasiaromatischer Azidocyclimonium- fluoroborate**, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **647**, 1–18 (1961).
- [13] H. P. REISENAUER, *persönliche Mitteilung* (1998).
- [14] H. A. BENT, **An Appraisal of Valence-Bond Structures and Hybridization in Compounds of the First-Row Elements**, *Chem. Rev.* **61**, 275–311 (1961).
- [15] H. LICHAU, **Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von kovalenten Fulminaten und Heterokumulenen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).

Kapitel 8

VERSUCHE ZUR CHARAKTERISIERUNG ANDERER MOLEKÜLE MIT BESONDERER DYNAMIK

Neben den im Detail vorgestellten Untersuchungen an NCCNO, Oxetan und OC₅O im mittleren Infrarot wurden darüberhinaus Versuche unternommen, weitere aus moleküldynamischer Sicht interessante Spezies in diesem spektralen Bereich mit klassischer FTIR-Spektroskopie in Absorptionszellen und FTIR-Spektroskopie von Molekularstrahlen zu charakterisieren. Im folgenden werden diese Versuche kurz beschrieben.

8.1 Das Propadienon

Das Propadienon- bzw. Methylenketen-Molekül ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$) ist das nächst höhere Homologe des Keten-Moleküls. Seit rund 25 Jahren existiert eine Diskussion über die Struktur und die interne Dynamik dieses Kettenmoleküls. Propadienon besitzt möglicherweise astrochemische Bedeutung. Es wird vermutet, daß das interstellar nachgewiesene Propinal über die protonierte Form von Propadienon gebildet wird [1,2]. Die Anfänge der Forschung an Propadienon liegen im Jahre 1968, als A. L. BROWN und RITCHIE [3] Pyrolysen an Acrylsäureanhydrid unter Atmosphärendruck durchführten und Propadienon und Propinal als Zwischenprodukte der Pyrolyseprodukte Acetylen und Kohlenmonoxid postulierten. Erst in den Jahren 1976 bis 1978 folgten die ersten Versuche, Propadienon spektroskopisch direkt nachzuweisen. R. F. C. BROWN *et al.* [4,5] gelang es, Propadienon durch Pyrolyse eines Adduktes aus Cyclopentadien und 2,2-Dimethyl-5-methylen-1,3-dioxan-4,6-dion darzustellen und dieses durch ein niedrigaufgelöstes IR- und ein NMR-Spektrum sowie verschiedene Abfangreaktionen nachzuweisen. Das IR-Spektrum zeigte eine für Ketene charakteristische starke Absorption um 2100 cm^{-1} . Etwa zur gleichen Zeit konnte BLACKMAN *et al.* [6] erstmals das Mikrowellenspektrum von Propadienon zwischen 8 GHz und 35 GHz detektieren. Sie pyrolysierten Acrylsäureanhydrid bei rund 770 K und einem Druck von 250 Pa in eine 3 m lange G-Band-Zelle. Dabei stellten sie fest, daß das Propadienon unter diesen Bedingungen eine Halbwertszeit von rund 15 Sekunden aufweist. Aussagen über die Struktur von Propadienon konnten jedoch nicht getroffen werden.

Initiiert durch diese Untersuchungen folgten einige *ab initio* -Berechnungen [7, 8] (HF/4-31G bzw. 6-31G**), die für Propadienon eine planare Struktur mit C_{2v}-Symmetrie voraussagten. R. D. BROWN [9,10] konnte diese Voraussage durch Mikrowellenmessungen an Methylenketen und verschiedenen Isotopomeren des Methylenketens sowie Stark-Messungen an diesen Verbin-

dungen widerlegen. So stellte er beispielsweise fest, daß Propadienon sowohl ein Dipolmoment entlang der *a*-Achse von 2.156 (3) D als auch entlang der *b*-Achse von 0.791 4 (6) D besitzt. Propadienon weist demnach C_s -Symmetrie mit einem Winkel von rund 26° am mittleren C-Atom auf. 3 Jahre später wurde von R. D. BROWN *et al.* [11] eine Art Zickzack-Struktur postuliert mit einem C1C2C3-Winkel von 144.5° und einem OC1C2-Winkel von 169.4° . In einer Arbeit aus dem Jahre 1987 von R. D. BROWN *et al.* [12] konnte diese Struktur durch weitere Messungen im Bereich der Mikrowellen und Anwendung der Theorie des halbstarren Knickschwingers im wesentlichen bestätigt werden. Demnach handelt es sich bei Propadienon um ein flexibles Molekül, das eine niedrigliegenden Knickschwingung (um 160 cm^{-1}) in der Molekülebene mit großer Amplitude besitzt. Das Potential dieser Knickbewegung weist zwei Minima auf, die durch eine Barriere von rund 360 cm^{-1} voneinander getrennt sind. Weiter theoretische *ab initio*-Studien [1, 13] untermauerten diese Bestimmung. Insbesondere zeigte sich, daß zur qualitativen Bestimmung der Strukturparameter die Elektronenkorrelation bei *ab initio*-Berechnungen berücksichtigt werden muß. Errechnet sich mit HF/6-31G* noch eine lineare Gleichgewichtsgeometrie des Propadienon-Moleküls, so ändert sich dies bei MP2/6-31G* oder QCISD/6-31G* [13]. Mit MP2/6-31G* erhält man einen C1C2C3-Bindungswinkel von rund 138° und einen OC1C2-Winkel von rund 167° . Mit dem QCISD/6-31G*-Verfahren ergeben sich recht ähnliche Ergebnisse.

Ein Matrix-IR-Spektrum wurde ebenfalls von Propadienon erhalten. CHAPMAN *et al.* [14] berichteten im Jahre 1987 von solch einem Spektrum. Bisher existieren jedoch keine veröffentlichten hochaufgelösten Gasphasen-IR-Messungen an Propadienon. Sowohl MCNAUGHTON und GODFREY [15] als auch der Gruppe um NAKANAGA [16] gelang es wohl, solche Spektren aufzunehmen - diese zeigen Absorptionen der intensivsten Bande um $2\,125\text{ cm}^{-1}$, die nicht vollständig aufgelöst sind - jedoch konnte bisher das Spektrum nicht zugeordnet werden. Vor diesem Hintergrund wurde geplant, ebenfalls Messungen an Propadienon um $2\,100\text{ cm}^{-1}$ im Rahmen dieser Arbeit durchzuführen. Die Pyrolysen wurden sowohl mit Acrylsäureanhydrid als auch mit Acrylsäurechlorid durchgeführt. Acrylsäureanhydrid wird durch Umsetzung von Acrylsäure mit Triethylamin und Acrylsäurechlorid in Ether bei 273 K erhalten.

Zunächst wurden FTIR-Messungen an den Pyrolyseprodukten in der 3 m-Absorptionszelle durchgeführt. Dazu wurde Acrylsäureanhydrid, das sich in einem Vorratskolben befand, über einen Young-Hahn in die 25 cm lange Pyrolysezone im Inneren eines Klappofens gebracht, die auf rund 790 K geheizt wurde. Die Pyrolysezone befand sich rund 30 cm vom Einlaß der 3 m-Zelle entfernt. In den folgenden Experimenten, die sich über einen Monat erstreckten, wurden eine Vielzahl von Pyrolyseparametern verändert. So wurden ebenfalls Pyrolysen an Acrylsäurechlorid durchgeführt, die Pyrolysetemperatur zwischen 670 K und 1 100 K variiert, der Vorläuferdruck zwischen 0.1 Torr und 2 Torr verändert, Pyrolysen mit einem 7 cm langen Ofen probiert, Gemische der Vorläufer mit Argon pyrolysiert, die Temperatur der Meßzelle zwischen 240 K und 320 K variiert und Messungen unter statischen Bedingungen bis sehr schnellen Flußbedingungen durchgeführt. Des weiteren wurde auch ein Pyrolyse direkt am Substanz-Einlaß der 3 m-Zelle versucht. Es zeigte sich sehr schnell, daß das Propadienon-Molekül unter den genannten Bedingungen spektroskopisch nur sehr schwer faßbar ist. Dies hat verschiedene Gründe: auf der einen Seite scheint die Pyrolyse bei Drücken, die für IR-Experimente typisch sind, nicht so gut zu funktionieren wie bei den viel niedrigeren Drücken von Mikrowellenexperimenten. Breitbandige IR-Messungen zwischen $1\,800$ und $2\,950\text{ cm}^{-1}$ zeigten, daß bei der Pyrolyse des geeignetsten Vorläufers Acrylsäurechlorid überhaupt nur sehr wenig HCl entsteht. Versuche, durch das Einbringen von Quarzwolle oder feinem HgO in die Pyrolysezone den Umsetzungsgrad zu erhöhen,

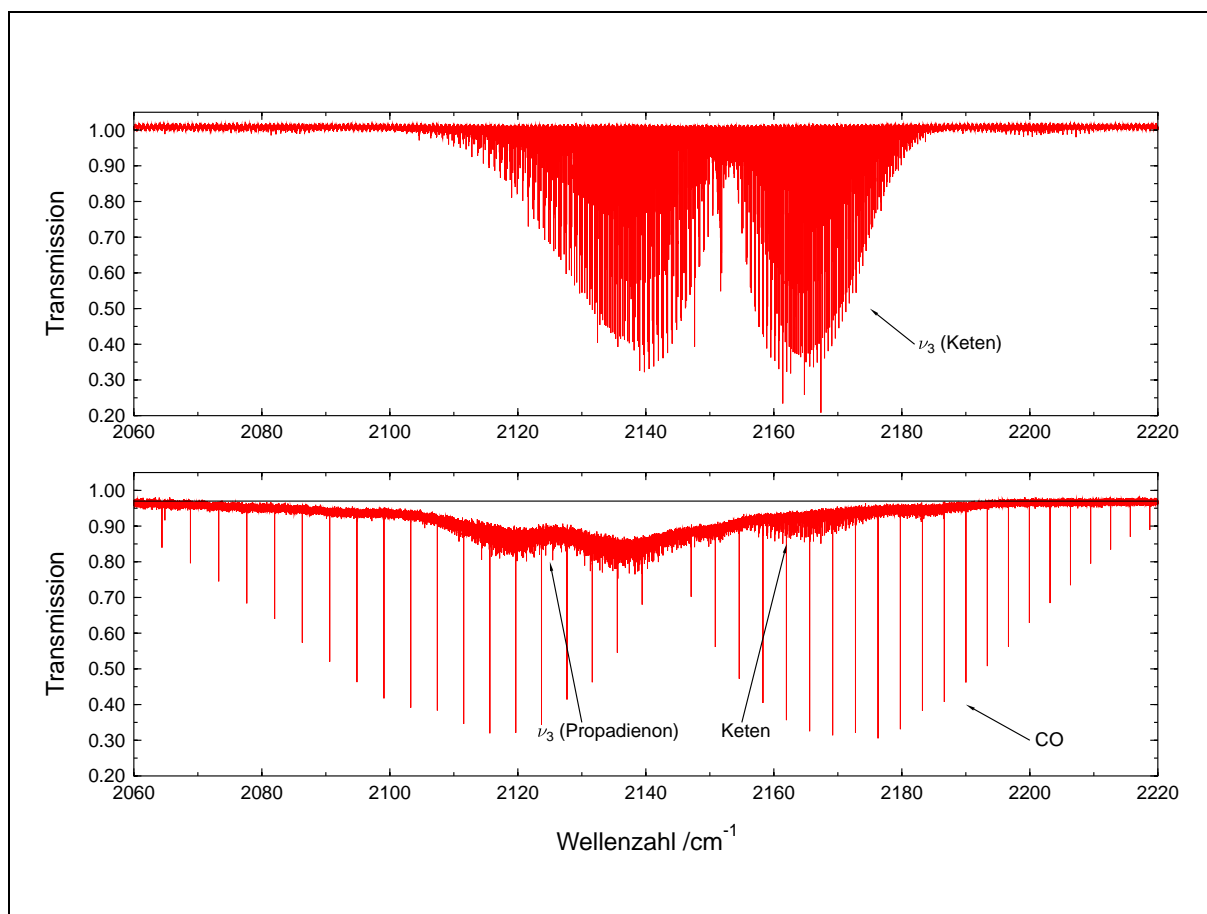


Abbildung 8.1 Die Streckschwingungsbandensysteme ν_3 von Keten (oben) und Propadienon (unten). Das Keten-Spektrum wurde mit einer Absorptionsweglänge von 3.02 m, bei einer Temperatur von 295 K und einer Auflösung von $0.001\,85\,\text{cm}^{-1}$ aufgenommen. Das Propadienon-Spektrum wurde mit einer Auflösung von $0.005\,0\,\text{cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Absorptionsweglänge betrug ebenfalls 3.02 m. Zelltemperatur: 298 K.

scheiterten. Es schien so, als ob in beiden Fällen der Vorläufer an diesen Oberflächen polymerisierte. Auf der anderen Seite konnten ebenfalls keinerlei Propadienon-Absorptionen mehr beobachtet werden, wenn zur Steigerung des Umsetzungsgrades die Pyrolysetemperatur erhöht wurde. Allenfalls die Produktion der beobachtbaren Nebenprodukte Keten und CO nahm zu. Offensichtlich scheint das produzierte Propadienon unter den verwendeten Pyrolysedrücken bei relativ hohen Pyrolysetemperaturen sehr schnell zu zerfallen oder abzureagieren. Das Wechselspiel zwischen der temperatur- und druckabhängigen Produktbildung und dem Produktzerfall ließ sich nicht entscheidend optimieren. Es wurden verschiedene Pyrolysebedingungen gefunden, bei denen Propadienon nachgewiesen werden konnte. So gaben Experimente mit einem Gasgemisch von 10 Torr Argon und 1 Torr Acrylsäurechlorid bei Pyrolysetemperaturen von 1000 K bis 1100 K über eine Länge von 25 cm unter langsamen Flußbedingungen als auch Pyrolysen bei 900 K mit einem 7 cm langen Ofen, 0.4 Torr Acrylsäurechlorid unter sehr schnellen Flußbedingungen die besten Ergebnisse. In der Abbildung 8.1 ist eines der erhaltenen Spektren abgebildet, das mit einer Auflösung von $0.005\,0\,\text{cm}^{-1}$ gemessen wurde. Zum Vergleich ist ebenfalls das Spektrum des Ketens abgebildet. Eindeutig erkennbar neben den starken CO-Linien ist eine wenig aufgelöste Absorption um $2\,125\,\text{cm}^{-1}$, die dem Propadienon zugeordnet werden kann. Da aus dem aufgenommenen Spektrum keine auswertbaren Informationen erhalten werden konnten, wurden ebenfalls FTIR-Messungen an Molekularstrahlen der Pyrolyseprodukte des

Acrylsäurechlorids durchgeführt. Aufgrund der sehr sensiblen Pyrolysebedingungen wurde versucht, Propadienon direkt in der Pyrolysedüse darzustellen. Dazu wurde die in Kapitel 4.2.2.4 beschriebene Düse auf rund 800 K geheizt und steigende Mengen von Acrylsäurechlorid (Drücke zwischen 5 und 100 Torr) zusammen mit 100 bis 150 Torr Argon durch diese Düse expandiert, jedoch ohne Ergebnis. Experimente mit externen Pyrolysen schlugen ebenfalls fehl. Sowohl das Transmissionsfile des Propadienon-Spektrums, TPDNN1718.1, als auch das Transmissionsfile des Ketens, TUKETENB.1, befinden sich auf der beigefügten *Compact Disc* unter dem File Div.a.zip im Verzeichnis Dissertation/Propadienon.

Als Ausblick auf zukünftige FTIR-Experimente an Propadienon sind basierend auf den bisher gewonnenen Erkenntnissen einige Vorschläge zu nennen. Auf der einen Seite können andere Pyrolysevorläufer, wie z. B. das 3-Diazo-2,4(5H)-furan-2,5-dion, verwendet werden, das möglicherweise mit größeren Ausbeuten in das gewünschte Propadienon umgesetzt werden kann. Auf der anderen Seite können möglicherweise neue FTIR-Molekularstrahlexperimente bei denen eine modifizierte Pyrolysedüse verwendet wird, wie sie beispielsweise in der Arbeitsgruppe von DAVIES [17] entwickelt wurde (vgl. Kapitel 4.2.2.4), zuzuordnende Spektren liefern. In dieser Arbeitsgruppe gelang es vor kurzem, Propadienon in solch einer Düse darzustellen und mittels Diodenlaserspektroskopie zu vermessen [18]. Allerdings konnte das erhaltene Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden.

8.2 Das Diisocyanat

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe MAIER wurden auch Untersuchungen an dem Diisocyanat-Molekül (OCNNCO) im Bereich des mittleren Infrarot durchgeführt. Das Diisocyanat wurde erstmals im Jahre 1996 von MAIER und Mitarbeitern [19] mittels Matrix-Isolations-Spektroskopie bei 10 K identifiziert. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Oxalsäuredihydrazid mit Salpetriger Säure und anschließender Zersetzung des entstehenden Oxalsäurediazids. Die im niedrigaufgelösten IR-Spektrum zwischen 500 und 4000 cm^{-1} erkennbaren Absorptionsbanden konnten durch Vergleich mit den aus BLYP/6-31G*-Rechnungen berechneten Termwerten identifiziert werden. In Übereinstimmung mit den Berechnungen, die für das Diisocyanat C_{2h} -Symmetrie voraussagen, konnten in diesem spektralen Bereich vier IR-aktive Schwingungen zugeordnet werden. Die Berechnungen zeigten weiterhin, daß der CNN-Winkel rund 126° beträgt, wohingegen der OCN-Winkel um 11° von dem linearen Wert abweicht. Dieses Molekül sollte zudem eine um 70 cm^{-1} liegende Knickschwingung aufweisen, die vermutlich für sehr hohe Liniendichten im Bereich der Streckschwingungen verantwortlich sein wird. Die intensivste dieser Banden ist die NCO-Streckschwingungsbande um 2201 cm^{-1} , die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde.

Die von Dipl. Chem. M. NAUMANN aus der Arbeitsgruppe MAIER präparierte Probe - es handelte sich um in Methylenchlorid gelöstes Azidoformylisocyanat - wurde über einen Young-Hahn in die rund 7 cm lange Pyrolysezone gebracht, die auf rund 870 K geheizt wurde. Die entstehenden Pyrolyseprodukte wurden in die auf 200 K gekühlte 3 m-Absorptionszelle geleitet und die Messungen durchgeführt. Die Halbwertszeit des Diisocyanates betrug bei einem Gesamtdruck von rund 0.1 mbar und einer Zelltemperatur von 200 K rund 40 Minuten. In der Abbildung 8.2 ist das erhaltene Transmissionsspektrum abgebildet. Es wurden 40 Scans bei einer instrumentellen Auflösung von 0.0021 cm^{-1} gemittelt. Deutlich zu sehen sind die starken Absorptionen der Nebenprodukte von CO und N_2O um 2180 bzw. 2230 cm^{-1} . Die NCO-Streckschwingung

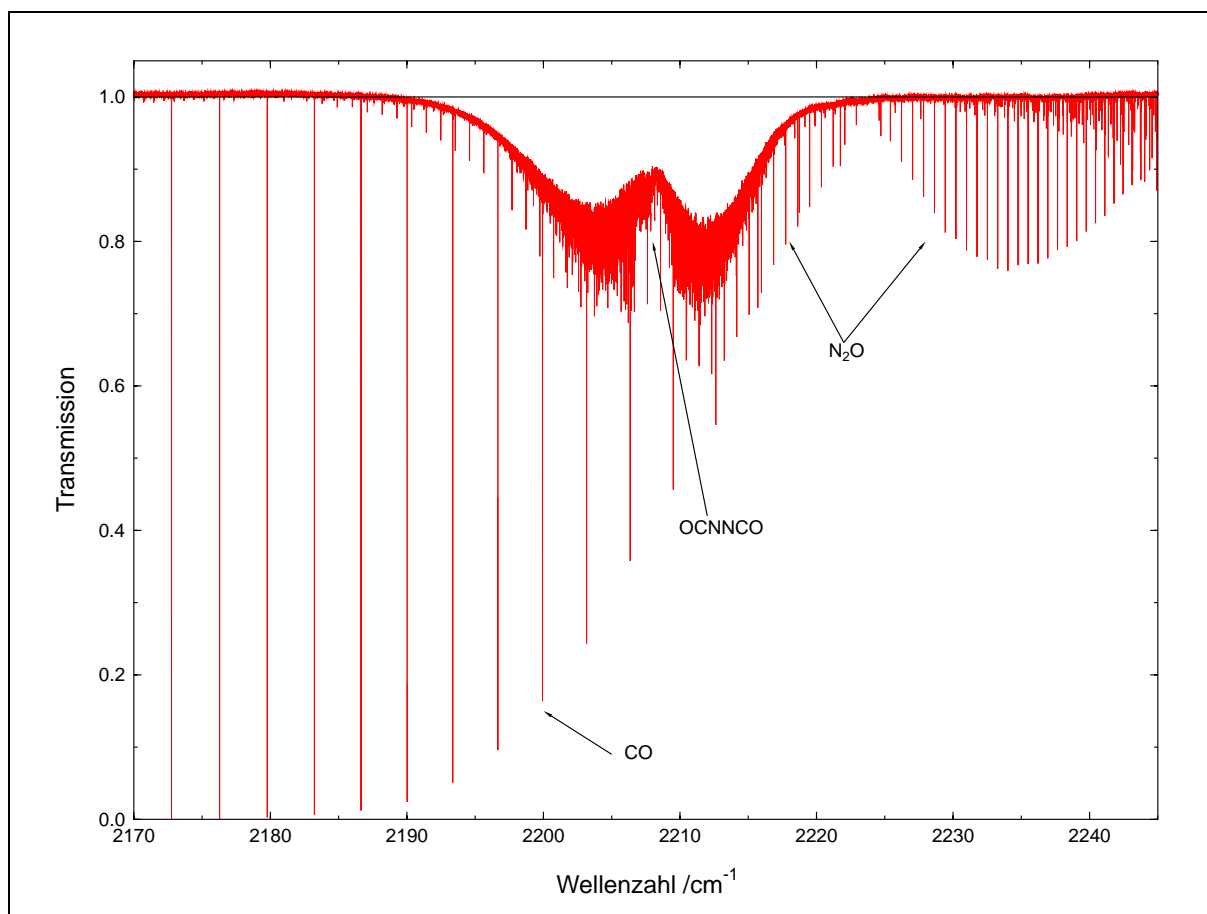


Abbildung 8.2 Ausschnitt aus dem Transmissionsspektrum der Pyrolyseprodukte von Azidoformylisocyanat. Instrumentelle Auflösung: 0.0021 cm^{-1} . Temperatur der Absorptionszelle: 200 K. Absorptionsweglänge: 3.02 m.

von Diisocyanat liegt bei rund 2208 cm^{-1} . Aufgrund des Fehlens von Grundzustandskonstanten - die einzige stabile Konformation trans-Diisocyanat besitzt kein permanentes elektrisches Dipolmoment und kann daher nicht mit der Mikrowellenspektroskopie spektroskopiert werden - oder aber anderen spektroskopischen Informationen, konnte dieses Spektrum vorläufig nicht zugeordnet werden.

Es wurden daher ebenfalls Experimente mit Molekularstrahlen durchgeführt. Dazu wurde in Methylenchlorid gelöstes Azidoformylisocyanat bei rund 260 K verdampft und extern mit dem 7 cm langen Pyrolyseofen pyrolysiert. Die Pyrolysegase wurden mit rund 150 mbar Argon versetzt und das Gasgemisch expandiert. Diese Versuche brachten jedoch keinerlei Ergebnisse hervor. Vermutlich lag dies daran, daß sich der präparierte Vorläufer zersetzt hatte. Weitere Versuche zur Darstellung des Vorläufers waren aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich. In Anbetracht der doch sehr starken Intensität der NCO-Streckschwingung sollte es aber prinzipiell möglich sein, spektroskopisch meßbare Diisocyanat-Molekularstrahlen zu erzeugen, die die zur Auswertung des NCO-Bandensystems benötigten Startinformationen liefern sollten.

Das Transmissionsfile ZTDIGH5.1 der Zellenmessung befindet sich auf der beigelegten *Compact Disc* unter Div.a.zip im Verzeichnis Dissertation/Diisocyanat.

8.3 Weitere untersuchte Moleküle

Neben den Messungen am Cyanofulminat-Molekül (NCCNO) wurden auch Versuche unternommen, andere Fulminate mittels FTIR-Spektroskopie von Molekularstrahlen dieser Spezies zu charakterisieren. Gegenstand dieser Messungen waren Brom- und Methylfulminat, die Streckschwingungs-Absorptionen um 2200 cm^{-1} aufweisen sollten. Dazu wurde eine ähnliche externe Pyrolysevorrichtung wie bei den NCCNO-Experimenten verwendet (vgl. Abbildung 5.7). Für die Bromfulminat-Messungen wurde der feste Vorläufer, Dibromformoxim Br_2CNOH , in die Kühlfalle gefüllt und diese zwischen 273 K und 350 K geheizt. Ein Trägergasstrom von 200 bis 400 mbar Argon wurde über bzw. durch den Vorläufer geleitet, der bei 350 K flüssig vorliegt, und das Gasgemisch bei 870 K pyrolysiert. Das Heizen der Pyrolysezone wurde mit dem 7 cm langen Ofen durchgeführt. Diese Versuche ergaben jedoch kein meßbares Ergebnis. Die kurze Lebensdauer des Bromfulminats und der relativ geringe Dampfdruck des Vorläufers scheinen eine Charakterisierung auf diesem Wege nicht zu ermöglichen.

Auf analogem experimentellen Wege wurde mit dem flüssigen Methylfulminat-Vorläufer Dimethylfuroxan verfahren. Diese Messungen verliefen jedoch ebenfalls ergebnislos. Vermutlich ist ebenfalls die Lebensdauer dieses Moleküls unter den beschriebenen Bedingungen zu kurz. Aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes des Vorläufers erscheint es jedoch vielversprechend, diesen direkt vor der Expansion in einer geeigneten Düse zu pyrolysieren.

Des weiteren wurden Molekularstrahlungsmessungen an Dimethylether und Aceton im CH-Streckschwingungsbereich um 3000 cm^{-1} durchgeführt. Diese Experimente wurden mit der bereits in Kapitel 4.2.2.4 beschriebenen Schlitzdüse durchgeführt. Dimethylether wurde unter einem statischen Druck von rund 100 mbar expandiert. In dem aufgenommenen FTIR-Spektrum konnten jedoch keinerlei Absorptionen erkannt werden, was vermutlich auf die zu geringe Intensität dieses Bandensystems zurückzuführen ist. Aceton wurde hingegen unter statischen Drücken zwischen 180 und 300 mbar expandiert, jedoch ebenfalls ohne meßbares Ergebnis. Messungen unter statischen Bedingungen an Aceton zeigten, daß das CH-Bandensystem ebenfalls zu intensitätsschwach ist. Möglicherweise sind Messungen des CO-Bandensystems erfolgversprechender.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls Molekularstrahlen von Methanol im Bereich um 3000 cm^{-1} spektroskopiert. Da bekannt war, daß das Methanol zur Clusterbildung neigt, wurden diese Messungen mit der heizbaren Düse durchgeführt. Die Düsentemperatur wurde zwischen 300 K und 650 K variiert, die verwendeten Expansionsdrücke schwankten zwischen 140 mbar und 250 mbar. Auch diese Experimente verliefen ergebnislos. Vermutlich konnte bei niedrigen Düsentemperaturen die Clusterbildung nicht entscheidend verringert werden, wohingegen bei sehr hohen Düsentemperaturen der Molekularstrahl zu sehr aufgeheizt wurde. Vielversprechend sind Experimente mit einer modifizierten heizbaren Düse und Trägergasexpansionen von Methanol mit beispielsweise Argon, um die Clusterbildung entscheiden zu reduzieren.

8.4 Literaturverzeichnis

- [1] R. G. A. R. MACLAGAN, M. J. MCEWAN, AND G. B. I. SCOTT, ***Ab initio Calculations Related to the Formation of Propynal and Propadienone in Interstellar Clouds***, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 185–192 (1995).
- [2] S. EKERN, J. SZCZEPANSKI, AND M. VALA, ***An ab initio Study of the $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$***

- Potential Surface: A Mechanism for Propynal Formation and Destruction**, *J. Phys. Chem.* **100**, 16109–16115 (1996).
- [3] A. L. BROWN AND P. D. RITCHIE, **Studies in Pyrolysis. Part XXIV. Competitive Routes in the Pyrolysis of Carboxylic Acid Anhydrides**, *J. Chem. Soc. (C)*, 2007–2013 (1968).
- [4] R. F. C. BROWN, F. W. EASTWOOD, AND G. L. McMULLEN, **Evidence for the Pyrolytic Generation of Methylene Ketene (Propadienone)**, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7421–7422 (1976).
- [5] R. F. C. BROWN, F. W. EASTWOOD, AND G. L. McMULLEN, **Methyleneketenes and Methylenecarbenes. VII Evidence for the Pyrolytic Generation of Methyleneketene (Propadienone)**, *Aust. J. Chem.* **30**, 179–193 (1977).
- [6] G. L. BLACKMAN, R. D. BROWN, R. F. C. BRWON, F. W. EASTWOOD, AND G. L. McMULLEN, **The Microwave Spectrum of Methylene Ketene**, *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 488–491 (1977).
- [7] L. RADOM, **An *ab initio* Molecular Orbital Study of the Structure and Properties of Propadienone (Methyleneketene)**, *Aust. J. Chem.* **31**, 1–9 (1978).
- [8] A. KOMORNICKI, C. E. DYKSTRA, M. A. VINCENT, AND L. RADOM, **A Theoretical Study of Propadienone and Its Isomers Propynal and Cyclopropenone**, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1652–1656 (1981).
- [9] R. D. BROWN, **Microwave Spectrum and Unusual Geometry of Propadienone (Methylene Ketene)**, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5711–5715 (1981).
- [10] R. D. BROWN, **The Peculiar Structure of Propadienone ($\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$)**, *J. Mol. Struct.* **97**, 293–302 (1982).
- [11] R. D. BROWN, R. CHAMPION, P. S. ELMES, AND P. D. GODFREY, **The Structure of Propadienone**, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4109–4112 (1985).
- [12] R. D. BROWN, P. D. GODFREY, AND R. CHAMPION, **The Rotation-Vibration Spectrum and Double-Minimum ν_{12} Potential Function of Propadienone: A Semi-rigid Bender Analysis**, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 93–125 (1987).
- [13] A. L. L. EAST, **The Kinkiness of Cumulenones: $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}$, and $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}$** , *J. Chem. Phys.* **108**, 3574–3583 (1998).
- [14] O. L. CHAPMAN, M. D. MILLER, AND S. M. PITZENBERGER, **Infrared Spectroscopy of Matrix-Isolated Propadienone**, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6867–6868 (1987).
- [15] D. McNAUGHTON AND P. D. GODFREY, **persönliche Mitteilung** (1998).
- [16] T. NAKANAGA **persönliche Mitteilung** (1998).
- [17] Z. LIU, R. J. LIVINGSTONE, AND P. B. DAVIES, **Pulse Pyrolysis Infrared Laser Jet Spectroscopy of Free Radicals**, *Chem. Phys. Lett.* **291**, 480–486 (1998).
- [18] P. B. DAVIES, **Diode Laser Absorption Spectroscopy of Free Radicals and Ions**, *Invited Lecture WA03*, 54th Ohio State University Symposium on Molecular Spectroscopy, June 14–18 (1999).
- [19] G. MAIER, M. NAUMANN, H. P. REISENAUER, AND J. ECKWERT, **Diisocyanate**, *Angew. Chem.* **108**, 1800–1801 (1996).

Kapitel 9

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Gegenstand der vorliegenden Dissertation war die Charakterisierung des semi-stabilen Kettenmoleküls Cyanofulminat (NCCNO), der Ringverbindung Oxetan ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) sowie des instabilen Kohlensuboxides 1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion (OC_5O) durch hochauflösende FTIR-Spektroskopie im mittleren Infrarot. Hierfür wurden sowohl spektroskopische Messungen an Molekularstrahlen dieser Verbindungen durchgeführt als auch Messungen an diesen Substanzen in einer Absorptionszelle. Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Abschnitte:

- **Bau und Erprobung der Mehrfachreflexionsoptik aus zwei sphärischen Spiegeln:** Ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und der Bau einer für die FTIR-Spektroskopie von Molekularstrahlen neuartigen Mehrfachreflexionsoptik. Bis zu Beginn dieser Arbeit existierten lediglich zwei optische Systeme zur Vielfachreflexion von divergenter IR-Strahlung durch Molekularstrahlen; eine Anordnung aus ringförmig angeordneten Planspiegeln und eine *White*-Anordnung, die jedoch Nachteile bezüglich der Justage und den optischen Anforderungen birgt. Es wurde daher eine Anordnung aus sphärischen Spiegeln gebaut, die an die bereits existierende Molekularstrahlapparatur des Gießener Molekülspektroskopischen Laboratoriums adaptiert wurde. In zahlreichen Testmessungen konnte die Leistungsfähigkeit der Optik unter Beweis gestellt werden. Die Empfindlichkeit der FTIR-Messungen von Molekularstrahlen konnte um eine ganze Größenordnung verbessert werden. Der kompakte Aufbau, die leichte Justierbarkeit sowie die ausgesprochene Leistungsfähigkeit des Systems sind die wesentlichen Merkmale der Anordnung. Diese vorteilhaften Eigenschaften spiegeln sich in dem Interesse anderer Arbeitsgruppen wider, die sich mit IR-Spektroskopie an Molekularstrahlen beschäftigen, die Optik nachzubauen und auch darin, daß die Gießener Molekularstrahlanlage samt Mehrfachreflexionsoptik schon bald Bestandteil eines Review-Artikels in der Zeitschrift *International Reviews in Physical Chemistry* über die Spektroskopie von Molekularstrahlen sein wird.
- **Spektroskopische Untersuchungen an NCCNO:** Begonnen wurden die spektroskopischen Untersuchungen mit der Aufzeichnung der FTIR-Spektren des semi-stabilen Kettenmoleküls Cyanofulminat (NCCNO) zwischen 1400 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} . Die FTIR-Messungen an einem freien NCCNO-Argon-Molekularstrahl, von dem eine NCCNO-Rotationstemperatur von rund 7 K bestimmt werden konnte, erlaubte zunächst die Zuordnung der NO-Streckschwingungs-Fundamentalen ν_3 , deren Ursprung bei $1447.463\,24(15)$ liegt. Rotations-Vibrations-Übergänge in Kombinationszustände von ν_3 mit der einfach und zweifach angeregten niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 konnten ebenso anhand der bei Raumtemperatur durchgeführten Absorptionszellen-Messungen zugeordnet werden, wie auch Übergänge in den zweifach angeregten CC-Streckschwingungszustand ($2\nu_4$)

sowie Übergänge in die Kombinationszustände $(2\nu_4 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + 2\nu_7)$. Es zeigte sich bald, daß bis auf den Schwingungszustand $(2\nu_4)$ sämtliche Schwingungszustände mehr oder weniger stark durch *Fermi*-Typ-Resonanzen gestört sind. Im einzelnen konnten die Resonanzpaare $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ und $(\nu_3 + 2\nu_7)/(2\nu_4 + 2\nu_7)$ identifiziert werden. Für das Resonanzpaar $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ gelang es, effektive spektroskopische Konstanten nach YAMADA, BIRSS und ALIEV¹ anzupassen und das *Fermi*-Typ Matrixelement W_F zu $7.003(82) \text{ cm}^{-1}$ zu bestimmen. Für sämtliche anderen Schwingungszustände konnten aufgrund der massiven Störungen Reihenentwicklungskonstanten angepaßt werden.

Des weiteren gelang es, die CN- und NC-Streckschwingungsfundamentalbanden ν_1 bzw. ν_2 um $2353.63816(13) \text{ cm}^{-1}$ bzw. $2192.46218(15) \text{ cm}^{-1}$ anhand den aus den FTIR-Messungen an NCCNO-Molekularstrahlen erhaltenen Spektren zuzuordnen. Die spektroskopischen Messungen im Bereich des ν_1 -Bandensystems an NCCNO-Molekularstrahlen zeigt zudem eine weitere Bande, bei der es sich um einen durch Resonanz mit ν_1 verstärkten Übergang vom Grundzustand in den Kombinationszustand $(\nu_2 + 2\nu_7)^0$ handelt. Unter Berücksichtigung des bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrums konnten weiterhin Kombinationszustände der Streckschwingungen ν_1 und ν_2 mit der einfach und zweifach angeregten Knickschwingung ν_7 identifiziert werden und der Einfluß der Streckschwingungen auf das Potential der niedrigliegenden ν_7 -Knickschwingung qualitativ beschrieben werden. Die vorliegende Arbeit komplettiert somit das Bild über die Fundamentalschwingungen des NCCNO-Moleküls; die Zahl der bekannten NCCNO-Schwingungsniveaus konnte verdoppelt werden.

Die Zuordnung der zwischen 2400 cm^{-1} und 2430 cm^{-1} gemessenen $\{\nu_1 + (n+1)\nu_7\} - (n\nu_7)$ -Banden mit $\Delta l_7 = \pm 1$, die intensive Q-Zweige aufweisen, ermöglicht möglicherweise die Zuordnung und Charakterisierung höherer $\{\nu_1 + (n+1)\nu_7\}$ -Kombinationszustände. Denkbar wären beispielsweise neue Messungen in der 3 m-Absorptionszelle des Gießener Labors mit wesentlich höherem Druck-Weglänge-Produkt. Vor diesen Messungen ist es aber vermutlich nötig, die Bandensysteme der NCC- und CNO-Knickschwingung ν_6 und ν_5 um 410 cm^{-1} sowie das Bandensystem der CC-Streckschwingung ν_4 um 715 cm^{-1} zu analysieren, um weitere Hinweise über die möglichen Resonanzpartner der NO-, NC- und CN-Streckschwingungszustände zu bekommen.

- **Spektroskopische Untersuchungen am Oxetan:** Des weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit der rund 50 K kalte Molekularstrahl einer reinen Oxetan-Expansion mittels FTIR-Spektroskopie zwischen 2750 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} untersucht. Diese Messung ergab ein nahezu vollständig rotationsaufgelöstes Spektrum, bei dem der *c*-Typ-Übergang vom Grundzustand in den Kombinationszustand aus symmetrischer α -CH-Streckschwingung ν_8 mit A_1 -Symmetrie und Ring-Puckering-Schwingung im Detail analysiert werden konnte. Das Zentrum dieser Bande konnte zu $2929.14069(13) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Die Analyse zeigte zum einen, daß durch den Einfluß der α -CH-Streckschwingung die Rotationskonstanten des Puckering-Zustandes derart verändert werden, daß diese sehr den Grundzustandskonstanten ähneln. Aus diesem Grunde sind die Ursprünge der verschiedenen Q-Subzweige wesentlich weniger voneinander separiert als es bei den reinen Puckering-Übergängen der Fall ist. Zum anderen ist auffallend, daß die Bandenzentren der Übergänge $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$, $(\nu_8 + 2\nu_{rp}) - (\nu_{rp})$, $(\nu_8 + 3\nu_{rp}) - (2\nu_{rp})$ um weniger als 1 cm^{-1} voneinander separiert sind

¹K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS, AND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).

obwohl das Potential der Puckering-Schwingung stark anharmonisch ist. Offensichtlich führt eine Anregung der Streckschwingung ν_8 zu einem harmonischerem Ring-Puckering-Potential, sofern resonanzbedingte Störungen der Niveaus auszuschließen sind. Weiterhin konnten aus den Molekularstrahl-Messungen die Bandenzentren weiterer α -CH- und β -CH-Streckschwingungen sowie *hot bands* und Kombinations- bzw. Differenzbanden dieser Streckschwingungen in Kombination mit der Puckering-Schwingung bestimmt werden. Insbesondere die Analyse der *b*-Typ-Bande der symmetrischen α -CH-Streckschwingung ν_{14} um 2887.71 cm^{-1} , die der Symmetrierasse B_2 angehört, sollte mit den vorliegenden Daten durchführbar sein und die Frage nach der Lage der reinen ν_8 -Schwingung klären. Dies kann wiederum Aufschluß über eine mögliche *Fermi*-Typ-Resonanz der Zustände $(\nu_8 + \nu_{rp})$ und der asymmetrischen α -CH-Streckschwingung ν_{19} der Symmetrierasse B_1 geben. In Anbetracht der Sensitivität der FTIR-Jet-Apparatur sind darüberhinaus Messungen im Bereich der CO-Streckschwingungen um 1000 cm^{-1} denkbar. Die Daten der ν_{14} -Fundamentalbande sind auf der beiliegenden *Compact Disc* zugänglich.

- **Spektroskopische Untersuchungen an OC_5O :** Weiterhin gelang es durch Anwendung der FTIR-Spektroskopie an Molekularstrahlen, ein vollständig aufgelöstes Spektrum des intensivsten Streckschwingungsbandensystems ν_4 des instabilen Kettenmoleküles OC_5O zu erhalten. Die Analyse dieses Spektrums ergab deutlich verbesserte spektroskopische Konstanten des Grundzustandes und des ν_4 -Schwingungszustandes. Das Bandenzentrum dieser Schwingung konnte auf den Wert von $2242.128\,93\,(29)\text{ cm}^{-1}$ festgelegt werden. Übergänge in höher angeregte Rotations-Vibrations-Zustände von ν_4 konnten anhand des bei 213K aufgenommenen Spektrums zugeordnet werden, allerdings besitzen die angepaßten spektroskopischen Konstanten aufgrund der massiven Störung der Bande eine nur begrenzte physikalische Aussagekraft. Hinweise auf Resonanzpartner gibt es in dem aufgenommenen Spektrum des OC_5O -Molekularstrahls, bei dem deutlich der P-Zweig einer zweiten Bande zu erkennen ist. Diodenlasmessungen könnten Aufschluß über den schwächeren R-Zweig dieser Bande geben und somit Informationen zur deren Identifizierung liefern. Aufgrund der hohen spektralen Leistungsdichte der kohärenten Strahlungsquellen dieser Technik wäre es zudem möglich, wärmere OC_5O -Jets zu spektroskopieren um höher angeregte Rotationszustände des ν_4 -Zustandes zuzuordnen und möglicherweise auch Informationen über *hot bands* der ν_4 -Schwingung in Kombination mit den niedrigliegenden, potentiell quasi-linearen Knickschwingungen ν_8 und ν_{11} zu bekommen. Indirekt könnten dann Aussagen über die Lage dieser Knickschwingungen erhalten werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang.

Neben der Streckschwingung ν_4 konnte auch die schwächere Fundamentalbande der Streck-schwingung ν_5 zugeordnet werden. Das Zentrum dieser Bande konnte zu $2065.555\,99\,(16)\text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Diese Bande weist erstaunlicherweise nur geringe Störungen auf, jedoch konnten auch in diesem Bandensystem vorläufig keine *hot bands* oder Kombinationsbanden zugeordnet werden. Das Ziel zukünftiger Arbeiten sollte es sein, entweder durch die Zuordnung von *hot bands* und Kombinations- oder Differenzbanden der zugeordneten Streckschwingungen in Kombination mit den niedrigliegenden Knickschwingungen, indirekte Informationen über die Lage der Knickschwingungen zu erhalten, oder aber durch hochwertige *ab initio* -Berechnungen Aussagen zu gewinnen, um die Knickschwingungen direkt mit der empfindlichen Terahertz-Spektroskopie messen zu können.

Neben den spektroskopischen Messungen an den bisher vorgestellten Molekülen wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl weiterer Experimente durchgeführt, die wertvolle Hinweise auf

zukünftige Messungen geben. Durch Modifikation der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Pyrolysedüse sollte es möglich sein, die aus moleküldynamischer Sicht interessanten, instabilen Moleküle Propadienon, Diisocyanat und Methylfulminat im Molekularstrahl zu erzeugen und zu spektroskopieren, um Aussagen über deren Struktur und Dynamik zu gewinnen. Die vorliegende Dissertation liefert somit einen wichtigen Beitrag zur Weiterentwicklung von FTIR-Molekularstrahl-Systemen, die es ermöglichen sollte, FTIR-Spektren anderer instabiler oder schwach absorbierender kalter Moleküle zu erhalten.

Anhang

Anhang A

DANKSAGUNG

Mein herzlicher Dank gilt meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Manfred Winnewisser für die Betreuung und die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Besonders möchte ich ihm und seiner Frau Dr. Brenda P. Winnewisser für das Verständnis und die Geduld, die mir entgegengebracht wurde, und für die immerwährende Förderung einer sehr angenehmen und offenen Arbeitsatmosphäre, die eine unkomplizierte Zusammenarbeit ermöglichte, danken. Die von ihnen geförderte internationale Ausrichtung der Arbeit war eine große Bereicherung für mich.

Frau Dr. Brenda P. Winnewisser möchte ich für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und spektroskopischen Hilfestellungen herzlich danken. Ferner danke ich ihr für die Korrektur von Manuskripten in englischer Sprache.

Herrn Dr. Stefan Klee möchte ich für die unermüdliche Bereitschaft, sich mit den während dieser Arbeit auftretenden Problemen zu beschäftigen, herzlich danken. Die zahlreichen Gespräche, Vorschläge und Anregungen, die mich während meiner Arbeit am Molekülspektroskopischen Laboratorium begleiteten, haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ihm gebührt zudem Dank für das aufwendige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Dr. Michael Lock danke ich für die Hilfe bei den FTIR-Messungen und der Bedienung des FTIR-Spektrometers. Sein Engagement und seine Geduld im Verlauf der sehr aufwendigen Molekularstrahlungsmessungen gingen weit über das gewohnte Maß hinaus. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bin ich ihm ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Holger Lichau, der mich praktisch während des gesamten Chemiestudiums begleitete, möchte ich für die Bereitstellung der NCCNO- und OC₅O-Pyrolysevorläufer bedanken. Seine ständige Hilfsbereitschaft und die zahlreichen Diskussionen mit ihm waren sehr hilfreich. Herrn Dipl. Chem. Michael Jung und Herrn Dipl.-Ing. Georg Mellau möchte ich für die Bereitstellung von Software zur Auswertung meiner Spektren danken. Die Diskussionen mit Ihnen über die theoretischen Grundlagen der Molekülspektren waren sehr hilfreich. Herrn Dr. Markus Mengel möchte ich für Hilfestellungen und Anregungen bezüglich der Mehrfachreflexionsoptik danken.

Herzlicher Dank gilt den Mitgliedern der Werkstatt für Feinmechanik im Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen, den Herren Harry Heidt, Gerd Pfeiffer und Sascha Lember. Ohne deren Einsatzbereitschaft, Know-how und Ideen wäre der Bau der Optik und das Betreiben der Molekularstrahlanlage nicht möglich gewesen. Danken möchte ich auch allen anderen Mitarbeitern am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität, die auf vielfältige Weise zum Gelingen der vorliegenden Dissertation beigetragen haben. Mein herzlicher

Dank gilt allen ehemaligen und derzeitigen Diplomanden und Doktoranden am Physikalisch-Chemischen Institut für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und deren Hilfsbereitschaft.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Günther Maier. Herrn Dr. Hans-Peter Reisenauer möchte ich für Hilfestellungen bezüglich der OC₅O-Pyrolyseappatur und der OC₅O-Synthese danken. Herrn Dipl. Chem. Mathias Naumann danke ich für die Bereitstellung von Diisocyanat-Vorläufer. Den Herren Dr. Christian Lautz und Dr. Jörg Endres möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und den freundschaftlichen Kontakt während des Chemiestudiums bedanken. Dank gebührt ihnen auch für ihre Unterstützungen in Form von Glasgeräten und Chemikalien für Synthesen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung von Sach- und Reisemitteln, ohne die die Arbeit und die Teilnahme an Tagungen nicht möglich gewesen wäre.

Besonders möchte ich mich bei meiner Familie, allen Verwandten und Frau Susanne Pfeifer für ihre mannigfaltigen Unterstützungen und ihre Geduld bedanken, ohne die diese Arbeit nicht zustandegekommen wäre.

Im Gedenken an meinen Vater.

Anhang B

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

05. Juli 1971 geboren in 35708 Haiger

Schulbesuch

1977 – 1981 Besuch der Ambachtal-Grundschule
in 35745 Herborn-Burg

1981 – 1990 Besuch des Johanneum Gymnasiums
in 35745 Herborn

11. Juni 1990 Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

1990 – 1991 Zivildienst bei der Arbeitsgemeinschaft Allergiekranke Kind
in 35745 Herborn

Studium

1991 – 1993 Grundstudium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität
in 35390 Gießen

05. Oktober 1993 Abschluß der mündlichen Vordiplom-Prüfungen
Erwerb des Vordiploms

1993 – 1995 Hauptstudium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität
in 35390 Gießen

26. Februar 1996 Abschluß der mündlichen Diplom-Prüfungen

6. März 1997 Abschluß der Diplomarbeit mit dem Thema „*Hochauflösende Dioden-
laserspektroskopie intensitätsschwacher Vibrationsübergänge verschiede-
ner Blausäure-Isotopomere*“ am Physikalisch-Chemischen Institut der
Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Manfred Winne-
wischer. Erwerb des Diplomgrades im Fach Chemie

ab April 1997 Anfertigung der vorliegenden Dissertation in derselben Arbeitsgruppe

Berufliche Tätigkeit

April 1997	Wissenschaftliche Hilfskraft am Physikalisch-Chemischen Institut der
– Juli 1997	Justus-Liebig-Universität Gießen
Dezember 1997	Wissenschaftliche Hilfskraft am Physikalisch-Chemischen Institut der
– April 1998	Justus-Liebig-Universität Gießen
April 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalisch-Chemischen Institut der
– März 2000	Justus-Liebig-Universität Gießen

Anhang C

EXPERIMENTELLE DATEN ZU KAPITEL 4

In der Tabelle C.1 sind die Dateien der einzelnen Meßserien der verschiedenen Testmessungen aufgeführt. Es handelt sich um Testmessungen an CO_2 und N_2O zur Charakterisierung des Einflusses der Geometrie und der Position der Düse relativ zum Strahlengang der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Mehrfachreflexionsoptik, auf die Rotationstemperaturen und relativen Intensitäten der Rotations-Vibrations-Übergänge von $^{13}\text{CO}_2$ und N_2O . Die Transmissionspektren wurden nicht kalibriert, da für die Auswertungen lediglich die relativen Intensitäten der verschiedenen Rotations-Vibrations-Übergänge berücksichtigt wurden. Die verschiedenen Meßblöcke befinden sich auf der beigefügten *Compact Disc* im File *Optik.a.zip* im Verzeichnis *FTIR/Jet/Test/Meas*. Die Transmissionsfile sind hingegen in den Verzeichnissen *FTIR/Jet/Test/-Tfilea-o* bzw. *FTIR/Jet/Test/Tfiler-x* abgespeichert.

Zur Auswertung der Spektren wurden Microsoft Excel-Arbeitsblätter erstellt, die im Verzeichnis *Dissertation/Excel* zu finden sind. Die Filenamen der Excel-Arbeitsblätter entsprechen im wesentlichen den Namen der Transmissionsfiles, wobei sie die Endung *xls* aufweisen. Ein vorangestelltes *D* deutet an, daß eine Korrektur von Absorptionen des Hintergrundes vorgenommen wurde, wohingegen ein *Z* auf die Verwendung eines zerogefüllten Spektrums steht. Die Bezeichnung *A* steht für Spektren in Absorbanz-Darstellung.

Tabelle C.1 Zusammenfassung der Meßblöcke der Testmessungen an CO₂ und N₂O.

Substanz	Meßbereich /cm ⁻¹	Scans pro Block	Zahl der Blöcke	Auflösung /cm ⁻¹	Dateiname	Hintergrund- spektrum	Transmissions- spektrum
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETMT9.1- JETMT9.6	JETMB9.1	TJETM1.1- TJETM6.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETMT9.7- JETMT9.11	JETMB9.1	TJETM7.1- TJETM11.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETNT9.1- JETNT9.5	JETNB9.1	TJETN1.1- TJETN5.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETNT9.1- JETNT9.5	JETNB9.1	TJETN1.1- TJETN5.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETNT9.6- JETNT9.8	JETNB9.1	TJETN6.1- TJETN8.1
N ₂ O	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETR1.2- JETR1.7	JETRB1.1	TJETR2.1- TJETR7.1
CO ₂	1860 – 2787	10	2	0.004	JETR1.8- JETR1.9	JETRB1.1	TJETR189.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETT1.1- JETT1.5	JETTB1.1	TJETT1.1- TJETT5.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETT1.6- JETT1.9	JETTB1.1	TJETT6.1- TJETT9.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETT1.10- JETT1.13	JETTB1.1	TJETT10.1- TJETT13.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETT1.16- JETT1.18	JETTB1.2	TJETT16.1- TJETT18.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETT1.14- JETT1.15, JETT1.19- JETT1.20	JETTB1.2	TJETT14.1- TJETT15.1, TJETT19.1 TJETT20.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETT1.15, JETT1.21, JETT1.22	JETTB1.2	TJETT15.1- TJETT21.1, TJETT22.1
CO ₂	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETAQ1.11	JETAQB1.1	TJETAQ1.1-
N ₂ O	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETAR1.2- JETAR1.6	JETARB1.1	TJETAR2.1- TJETAR6.1
N ₂ O	1860 – 2787	4	jeweils 1	0.004	JETAU1.4- JETAU1.9	JETAUB1.1	TJETAU4.1- TJETAU9.1

Anhang D

EXPERIMENTELLE DATEN ZU KAPITEL 5

Alle experimentellen Daten zu Kapitel 5, den spektroskopischen Untersuchungen am Cyanofulminat-Molekül (NCCNO) im Bereich zwischen 1400 bis 2500 cm^{-1} , sind auf einer beigefügten separaten *Compact Disc* unter dem File NCCNO.a.zip abgespeichert. Dieses File wurde mit dem Programm WinZIP 5.6 für Windows/NT erstellt.

Die verschiedenen Dateien sind in den Verzeichnissen FTIR/Zelle/NCCNO/ BG (Hintergrundspektren), Meas (Meßblöcke), Calib (Kalibration), Doc (Datendokumentation), Peakl (Peaklisten) und TFILE (Transmissionsfiles) abgespeichert. Bei der Benennung der Dateinamen wurde die folgende Systematik angewandt:

JET	:	Name des Spektrums,
Dateiendung 1,2,3,...	:	Nummerierung der Meßblöcke,
Suffix B	:	Hintergrundspektrum,
Suffix A,B,C,...	:	Meßserie,
Präfix T	:	Transmissionsspektrum,
Präfix Z	:	zerogefülltes Transmissionsspektrum,
Dateiendung doc	:	Dokumentationsdatei,
Dateiendung cal	:	Kalibrationsdatei,
Dateiendung pli	:	Peakliste.

Die Transmissionsspektren der Messungen die mit der 3 m-Zelle durchgeführt wurden tragen die Bezeichnung ZTJETBGS.1 (2 100 – 2 500 cm^{-1}) bzw. ZTJETBDS.1 (1 400 – 1 500 cm^{-1}), die der Messungen an den NCCNO-Molekularstrahlen die Bezeichnung ZTJETADF.1 (2 100 – 2 500 cm^{-1}) bzw. ZTJETBBS.1 (1 400 – 1 500 cm^{-1}). Die dazugehörigen kalibrierten Linienlisten tragen die Endung PLI. Die mit der Spektroskopiesoftware HILRAPSS99 erstellte Linienliste im Bereich zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} trägt die Bezeichnung ZTJETBDH.ASC und befindet sich in dem Verzeichnis HILRAPSS/NCCNO. In der Tabelle D.1 sind die Dateien der einzelnen Meßserien an NCCNO aufgeführt. Die Tabelle D.2 beinhaltet eine Zusammenstellung der Transmissionsfiles sowie Angaben über die Kalibration dieser Spektren.

Im Verzeichnis Dissertation/NCCNO/Rek befinden sich schließlich die für jeden Subzustand erstellten Eingabefiles zur Bestimmung der Reihenentwicklungskonstanten. Die Reihenentwicklungskonstanten wurden mit dem Programm linc96 berechnet. In den Dateinamen bezeichnen die ersten sieben Ziffern die Vibrationsquantenzahlen $v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7$ und die letzte Ziffer steht für den Betrag der l_7 -Quantenzahl. Zusätzlich ist die Parität der an dem Übergang beteiligten Niveaus angegeben. Die Dateinamen der mit dem Programm HILRAPSS99 erstellten Linienlisten, die zur Anpassung von spektroskopischen oder Reihenentwicklungskonstanten ver-

Tabelle D.1 Die verschiedenen Meßblöcke der FTIR-Messungen an NCCNO.

Substanz	Meßbereich /cm ⁻¹	Scans pro Block	Zahl der Blöcke	Auflösung /cm ⁻¹	<i>P</i> /mbar	Dateiname	Messung
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	160	JETAD.5	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	160	JETAD.6	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	160	JETAD.7	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	16	1	0.008	150	JETAD.9	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	32	1	0.008	150	JETAD.10	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	150	JETAE.6	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	150	JETAE.7	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	150	JETAE.9	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	150	JETAE.10	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	150	JETAF.2	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	16	1	0.008	150	JETAF.3	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	150	JETAF.4	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	16	1	0.008	150	JETAF.5	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	150	JETAF.6	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	4	1	0.008	150	JETAF.7	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	8	1	0.008	150	JETAF.8	Jet
NCCNO+Ar	1950 – 2750	24	1	0.008	0.055	JETAF.9	Jet
NCCNO	1950 – 2750	50	7	0.003	0.055	JETBG.1-7	Zelle
NCCNO	1950 – 2750	47	1	0.003	150	JETBG.8	Zelle
NCCNO+Ar	1100 – 1800	4	2	0.008	165	JETBB.1-2	Jet
NCCNO+Ar	1100 – 1800	8	1	0.008	190	JETBB.3	Jet
NCCNO+Ar	1100 – 1800	8	1	0.008	190	JETBB.5	Jet
NCCNO+Ar	1100 – 1800	8	1	0.008	165	JETBB.6	Jet
NCCNO+Ar	1100 – 1800	4	1	0.008	165	JETBB.7	Jet
NCCNO+Ar	1100 – 1800	8	2	0.008	165	JETBB.8-9	Jet
NCCNO+Ar	1100 – 1800	8	1	0.008	165	JETBB.11	Jet
NCCNO	1100 – 1800	10	2	0.002	0.030	JETBC.2-3	Zelle
NCCNO	1100 – 1800	10	30	0.002	0.030	JETBD.1-10	Zelle

Tabelle D.2 Zusammenstellung der verschiedenen Transmissionsfiles von NCCNO.

Messung	Meßbereich /cm ⁻¹	Scans	Single-Beam- Spektren	Transmissions- file	Kalib.	Kalib.- messung	BG- File
NCCNO- Jet	1950 – 2750	160	JETAD.9-10 JETAE.6-7 JETAE.9-10 JETAF.2-8	ZTJETADF.1	CO ₂ über CO (extern)	ZTJETV11.1	JETADB.1
NCCNO- Zelle	1950 – 2750	397	JETBG.1-7 JETBG.8	ZTJETBGS.1	CO (intern)		JETBFB.1
NCCNO- Jet	1100 – 1800	60	JETBB.1-11	ZTJETBBS.1	OCS (extern)	ZTJETBES.1	JETBBB.1
NCCNO- Zelle	1100 – 1800	320	JETBC.2-3 JETBD.1-10	ZTJETBDS.1	OCS (extern)	ZTJETBES.1	JETBCB.1

wendet wurden, weisen zusätzlich ein h auf. Die Dateinamen der im ν_1 -Bandensystem erhaltenen Q-Zweige weisen sowohl die Parität des oberen als auch des unteren Subzustandes auf, zudem sind die Filenamen durch ein q gekennzeichnet.

Neben den Reihenentwicklungskonstanten wurden für das *Fermi*-Typ-Resonanzpaar $(\nu_3 + \nu_7)/-(2\nu_4 + \nu_7)$ spektroskopische Konstanten angepaßt und das Matrixelement W_F bestimmt. Diese Berechnung wurde mit dem Programm lincx22 durchgeführt. Die Ein- und Ausgabefiles befinden sich im Verzeichnis DISSERTATION/NCCNO/SK. Die Dateinamen der Eingabedateien für linc96 und lincx22 weisen die Endung .lin auf, wohingegen die Dateinamen der entsprechenden Ausgabedateien mit der Endung .lot enden.

Sämtliche experimentellen Übergangswellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ sind in den nun folgenden Tabellen zusammengestellt, wobei immer auch deren Abweichungen von den berechneten Übergangswellenzahlen $(\tilde{\nu}_{\text{obs}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}})$ angegeben sind, wie sie sich aus den mit linc96 bestimmten Reihenentwicklungskonstanten in Tabelle 5.16 und 5.17 ergeben. Ein (J) kennzeichnet eine Linienposition, die dem Spektrum einer Molekularstrahlungsmessung entnommen wurde. Ein Asterix hinter einer Abweichung deutet an, daß der betreffende Übergang bei der Anpassung der Konstanten nicht berücksichtigt wurde.

Tabelle D.3 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge (ν_1) – (GS) von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0			2353.791 555(J)	-0.000 988
1	2353.482 726(J)	-0.001 264	2353.946 233(J)	-0.000 895
2	2353.328 907(J)	-0.001 117	2354.101 160(J)	-0.000 755
3	2353.175 476(J)	-0.000 786	2354.256 225(J)	-0.000 677
4	2353.022 017(J)	-0.000 687	2354.411 896(J)	-0.000 187
5	2352.868 891(J)	-0.000 456	2354.567 321	-0.000 133
6	2352.715 792	-0.000 393	2354.723 134	0.000 127
7	2352.563 188	-0.000 025	2354.878 920	0.000 185
8	2352.410 588	0.000 163	2355.035 453	0.000 824
9	2352.258 209	0.000 395	2355.191 709	0.001 030
10	2352.105 858	0.000 487	2355.347 882	0.001 006
11	2351.953 487	0.000 400	2355.504 581	0.001 374
12	2351.801 657	0.000 706	2355.663 472*	0.003 811
13	2351.645 124*	-0.003 828	2355.816 706	0.000 481
14	2351.501 912*	0.004 833	2355.976 012*	0.003 127
15	2351.345 792	0.000 473	2356.129 772	0.000 144
16	2351.193 635	-0.000 024	2356.286 887	0.000 448
17	2351.041 754	-0.000 330	2356.443 503	0.000 201
18	2350.890 843	0.000 262	2356.600 784	0.000 582
19	2350.739 655	0.000 520	2356.757 677	0.000 552
20	2350.588 274	0.000 543	2356.914 515	0.000 462
21	2350.436 892	0.000 539	2357.071 380	0.000 410
22	2350.285 455	0.000 470	2357.228 135	0.000 274
23	2350.133 962	0.000 350	2357.384 612	-0.000 097
24	2349.982 719	0.000 502	2357.541 118	-0.000 380
25	2349.830 700	-0.000 084	2357.698 066	-0.000 146
26	2349.679 401	0.000 103	2357.854 793	-0.000 041
27	2349.527 770	0.000 027	2358.011 105	-0.000 245
28	2349.376 001	-0.000 102	2358.167 499	-0.000 245
29	2349.224 176	-0.000 186	2358.323 755	-0.000 246
30			2358.479 652	-0.000 454
31	2348.920 166	-0.000 353	2358.635 575	-0.000 470
32	2348.768 313	-0.000 074	2358.791 305	-0.000 499
33	2348.615 464	-0.000 633	2358.946 897	-0.000 473
34	2348.463 113	-0.000 521	2359.102 322	-0.000 409
35	2348.310 180	-0.000 806	2359.257 470	-0.000 403
36	2348.158 355	0.000 215	2359.412 425	-0.000 360
37	2348.004 675	-0.000 409	2359.567 490	0.000 034
38	2347.851 437	-0.000 370	2359.721 641	-0.000 234
39	2347.697 978	-0.000 318	2359.875 903	-0.000 127
40	2347.544 326	-0.000 216	2360.029 833	-0.000 079
41	2347.390 368	-0.000 166	2360.183 541	0.000 030
42	2347.235 968	-0.000 293	2360.336 945	0.000 129
43	2347.081 789	0.000 074	2360.490 044	0.000 226
44	2346.927 139	0.000 255	2360.642 727	0.000 221
45	2346.771 880	0.000 120	2360.795 189	0.000 320
46	2346.616 731	0.000 399	2360.947 291	0.000 395
47	2346.460 974	0.000 384	2361.099 005	0.000 429
48	2346.304 939	0.000 416	2361.250 359	0.000 463
49	2346.148 600	0.000 481	2361.401 270	0.000 429
50	2345.991 845	0.000 480	2361.551 904	0.000 508
51	2345.834 177	-0.000 071	2361.704 228*	0.002 684
52	2345.677 173	0.000 420	2361.850 957	-0.000 307
53	2345.521 554*	0.002 693	2362.000 372	-0.000 162

Fortsetzung Tabelle D.3

54	2345.360 146	-0.000 408	2362.149 317	-0.000 012
55	2345.201 508	-0.000 301	2362.297 818	0.000 198
56	2345.042 732	0.000 131	2362.446 070	0.000 697
57	2344.881 851	-0.001 050	2362.594 904*	0.002 352
58	2344.723 434	0.000 757	2362.735 374*	-0.003 740
59			2362.880 137*	-0.004 873
60	2344.396 742*	-0.003 759	2363.028 444	-0.001 741
61	2344.233 590*	-0.004 869		
62	2344.074 038	-0.001 671		
63	2343.911 190	-0.001 002		
64	2343.748 675	0.000 839		
65	2343.584 360	0.001 796		
66	2343.419 574*	0.003 286		

Tabelle D.4 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1			2345.593 118	0.000 340
2	2344.973 605	-0.000 280	2345.747 463	0.000 801
3	2344.817 958	-0.000 366	2345.901 005	0.000 795
4	2344.661 868	-0.000 559	2346.054 215	0.000 794
5	2344.505 252	-0.000 944	2346.207 092	0.000 798
6	2344.349 023	-0.000 605	2346.359 665	0.000 835
7	2344.192 546	-0.000 178	2346.512 210	0.001 184
8	2344.035 209	-0.000 275		
9	2343.720 260	0.000 268		
10	2343.562 979	0.001 240		
11	2343.405 283	0.002 130		
12	2343.248 030*	0.003 810	2347.265 435	-0.001 450
13	2342.765 109*	-0.000 250	2347.415 986	-0.001 038
14			2347.566 122	-0.000 693
15			2347.715 676	-0.000 581
16	2342.605 059	0.000 006	2347.864 897	-0.000 452
17	2342.444 731	0.000 330	2348.013 786	-0.000 302
18	2342.283 795	0.000 395		
19	2342.121 806	-0.000 245		
20	2341.960 066	-0.000 284	2348.458 405	.000 233
21	2341.798 575	0.000 279	2348.605 355	-0.000 128
22	2341.635 894	0.000 005	2348.752 389	-0.000 043
23	2341.472 908	-0.000 217	2348.898 952	-0.000 064
24	2341.309 645	-0.000 358	2349.045 210	-0.000 025
25	2341.146 659	0.000 137	2349.191 191	0.000 106
26	2340.982 759	0.000 081	2349.336 674	0.000 109
27	2340.818 526	0.000 055	2349.481 741	0.000 069
28	2340.654 156	0.000 257	2349.626 088	-0.000 316
29	2340.488 954	-0.000 005	2349.771 045	0.000 287
30	2340.323 891	0.000 242		
31	2339.825 184	-0.000 298		
32			2350.201 234	-0.000 302
33			2350.344 058	-0.000 300
34	2339.658 376	-0.000 298	2350.486 771	-0.000 021
35	2339.491 263	-0.000 223	2350.628 875	0.000 040
36	2339.324 151	0.000 235	2350.770 342	-0.000 143

Fortsetzung Tabelle D.4

37	2339.155 847	-0.000 115	2350.911 864	0.000 125
38	2338.987 516	-0.000 107	2351.052 666	0.000 070
39	2338.818 935	0.000 039	2351.193 635	0.000 582
40	2338.649 635	-0.000 145	2351.333 135	0.000 026
41	2338.480 445	0.000 173	2351.472 996	0.000 235
42	2338.310 563	0.000 191	2351.612 053	0.000 046
43	2338.140 127	0.000 050	2351.751 055	0.000 208
44	2337.968 805	-0.000 581	2351.889 365	0.000 088
45	2337.798 673	0.000 375	2352.027 508	0.000 212
46	2337.626 935	0.000 124	2352.164 987	0.000 084
47	2337.454 755	-0.000 168	2352.302 245	0.000 148
48	2337.282 657	0.000 023	2352.438 892	0.000 016
49	2337.110 033	0.000 090	2352.575 291	0.000 052
50	2336.937 27	0.000 422	2352.711 496	0.000 311
51	2336.763 345	-0.000 005	2352.846 732	0.000 019
52	2336.589 696	0.000 249	2352.981 884	0.000 060
53	2336.414 94	-0.000 200	2353.116 372	-0.000 143
54	2336.240 515	0.000 088	2353.251 081	0.000 294
55	2336.065 648	0.000 339	2353.384 212	-0.000 428
56	2335.713 615	-0.000 245	2353.517 730	-0.000 344
57			2353.650 750	-0.000 340
58	2335.537 224	-0.000 305	2353.783 216	-0.000 472
59	2335.360 252	-0.000 543	2353.915 543	-0.000 326
60	2335.183 391	-0.000 268	2354.047 483	-0.000 150
61	2335.005 976	-0.000 147	2354.179 395	0.000 411
62	2334.827 702	-0.000 486	2354.311 612	0.0016 91

Tabelle D.5 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + \nu_7)^{\text{lf}} - (\nu_7)^{\text{lf}}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig $(\tilde{\nu}_{\text{obs}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig $(\tilde{\nu}_{\text{obs}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}})/\text{cm}^{-1}$
0				
1			2345.593 118	-0.000 193
2	2344.973 605	0.000 452	2345.747 463	-0.000 184
3	2344.817 958	0.000 547	2345.901 005	-0.000 695
4	2344.661 868	0.000 480	2346.054 215	-0.001 255
5	2344.505 252	0.000 169	2346.207 092*	-0.001 863
6	2344.349 023	0.000 527	2346.359 665*	-0.002 490
7	2344.192 546	0.000 919	2346.512 210*	-0.002 859
8	2344.035 209	0.000 735		
9				
10	2343.720 260	0.000 946		
11	2343.562 979	0.001 674		
12	2343.405 283*	0.002 275		
13	2343.248 030*	0.003 609		
14			2347.575 981	-0.001 330
15			2347.727 197	-0.000 675
16			2347.877 471	-0.000 659
17			2348.027 219	-0.000 863
18			2348.177 409	-0.000 316
19			2348.326 382	-0.000 676
20			2348.475 576	-0.000 501
21	2341.964 940	-0.000 156	2348.624 631	-0.000 148
22	2341.803 616	-0.000 204		
23	2341.642 015	-0.000 219		

Fortsetzung Tabelle D.5

24	2341.480 053	-0.000 282	2349.069 969	0.001 010
25	2341.318 230	0.000 110		
26	2341.155 577	-0.000 012	2349.363 815	0.000 370
27	2340.992 729	-0.000 007	2349.509 907	-0.000 282
28	2340.829 882	0.000 321		
29	2340.666 148	0.000 088	2349.802 451	-0.000 212
30				
31	2340.337 849	-0.000 222	2350.093 333	-0.000 436
32			2350.238 650	-0.000 151
33	2340.008 498	-0.000 251	2350.383 357	-0.000 126
34	2339.843 380	-0.000 201	2350.527 732	-0.000 079
35	2339.677 763	-0.000 310	2350.671 775	-0.000 009
36	2339.512 035	-0.000 186	2350.815 457	0.000 058
37	2339.345 947	-0.000 078	2350.958 780	0.000 126
38	2339.179 499	0.000 018	2351.101 687	0.000 140
39	2339.012 303	-0.000 285	2351.244 123	0.000 047
40	2338.845 440	0.000 095	2351.386 476	0.000 237
41	2338.677 967	0.000 218	2351.528 331	0.000 296
42			2351.669 770	0.000 307
43	2338.510 051	0.000 253	2351.810 849	0.000 328
44	2338.341 748	0.000 255	2351.951 901	0.000 692
45	2338.173 140	0.000 308	2352.091 817	0.000 291
46	2338.003 950	0.000 136	2352.231 705	0.000 232
47	2337.834 788	0.000 349	2352.371 316	0.000 267
48	2337.494 719	0.000 103	2352.510 374	0.000 120
49	2337.324 476	0.000 307	2352.649 265	0.000 174
50	2337.153 708	0.000 342	2352.787 519	-0.000 040
51	2336.982 580	0.000 372	2352.925 580	-0.000 081
52	2336.810 703	0.000 007	2353.063 169	-0.000 230
53	2336.638 495	-0.000 338	2353.200 482	-0.000 292
54	2336.466 425	-0.000 196	2353.337 684	-0.000 107
55	2336.293 745	-0.000 318	2353.473 750	-0.000 703
56	2336.120 955	-0.000 206		
57	2335.947 307	-0.000 613	2353.745 661	-0.001 067
58			2353.881 617	-0.000 733
59	2335.599 732	-0.000 706	2354.017 628	-0.000 009
60	2335.425 280	-0.000 927	2354.154 303	0.001 709
61	2335.251 659	0.000 002	2354.294 136*	0.006 907
62	2335.078 426	0.001 631		

Tabelle D.6 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + \nu_7)^{1f} - (GS)$ von NC-CNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	Q-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0		
1		
2		
3		
4	2425.737 78	-0.000 025
5	2425.741 62	0.000 183
6	2425.745 84	0.000 044
7	2425.751 07	0.000 198
8	2425.757 58	0.000 905
9	2425.763 90	0.000 697
10	2425.771 68*	0.001 240

Fortsetzung Tabelle D.6

11	2425.779 52*	0.001 121
12	2425.797 02*	0.009 954
13	2425.797 02	0.000 571
14	2425.806 34	-0.000 205
15	2425.815 77	-0.001 570
16	2425.827 54	-0.001 302
17	2425.840 59	-0.000 462
18	2425.853 46	-0.000 486
19	2425.867 12	-0.000 429
20	2425.881 60	-0.000 232
21	2425.896 14	-0.000 669
22	2425.912 07	-0.000 406
23	2425.928 38	-0.000 436
24	2425.945 58	-0.000 257
25	2425.963 33	-0.000 200
26	2425.981 97	0.000 075
27	2426.001 02	0.000 098
28	2426.020 47	-0.000 154
29	2426.041 38	0.000 403
30	2426.061 34	-0.000 637
31	2426.080 34*	-0.003 298
32	2426.105 55	-0.000 402
33	2426.128 45	-0.000 45
34	2426.152 52	0.000 023
35	2426.176 75	0.000 026
36	2426.201 48	-0.000 107
37	2426.227 35	0.000 264
38	2426.253 08	-0.000 132
39	2426.280 33	0.000 370
40	2426.307 58	0.000 249
41	2426.335 36	0.000 034
42	2426.364 27	0.000 336
43	2426.393 96	0.000 797
44	2426.423 54	0.000 532
45	2426.453 40	-0.000 070
46	2426.485 02	0.000 487
47	2426.516 49	0.000 266
48	2426.548 78	0.000 263
49	2426.581 79	0.000 368
50	2426.615 22	0.000 275
51	2426.648 98	-0.000 102
52	2426.684 21	0.000 375
53	2426.718 83	-0.000 377
54	2426.754 78	-0.000 421
55	2426.791 39	-0.000 425
56	2426.828 22	-0.000 836
57	2426.864 50*	-0.002 435
58	2426.903 75*	-0.001 709
59	2426.943 32*	-0.001 294
60	2426.983 32*	-0.001 116
61	2427.023 74*	-0.001 160
62	2427.064 57*	-0.001 471
63	2427.107 94	0.000 084
64	2427.150 40	0.000 037
65	2427.194 41	0.000 845

Tabelle D.7 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{0e} - (2\nu_7)^{0e}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>P-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>R-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7	2337.979 301	0.000 535		
8	2337.820 497	-0.000 110		
9				
10	2337.503 720	0.000 459		
11	2337.344 306	0.000 233		
12	2337.184 727	0.000 187		
13	2337.024 759	0.000 098		
14	2336.864 598	0.000 162	2341.372 208	0.000 060
15	2336.704 243	0.000 380	2341.522 621	0.000 165
16	2336.542 947	0.000 005	2341.672 452	0.000 036
17	2336.381 816	0.000 146	2341.821 701	-0.000 326
18	2336.220 326	0.000 279	2341.971 144	-0.000 144
19	2336.057 672	-0.000 399		
20	2335.896 043	0.000 302	2342.268 590	-0.000 161
21	2335.733 472	0.000 417	2342.416 842	-0.000 110
22	2335.569 849	-0.000 162	2342.564 790	-0.000 006
23	2335.406 531	-0.000 078	2342.712 156	-0.000 126
24	2335.243 129	0.000 284	2342.859 466	0.000 058
25			2343.006 251	0.000 078
26	2334.914 111	-0.000 116	2343.152 758	0.000 183
27	2334.749 214	-0.000 155	2343.298 656	0.000 045
28	2334.584 427	0.000 284	2343.444 222	-0.000 059
29	2334.418 450	-0.000 096	2343.589 428	-0.000 153
30	2334.252 529	-0.000 047	2343.734 329	-0.000 181
31	2334.086 164	-0.000 067	2343.877 956	-0.001 110
32	2333.919 688	0.000 178	2344.023 162	-0.000 084
33	2333.751 468	-0.000 941	2344.167 038	-0.000 011
34	2333.584 604	-0.000 323	2344.310 582	0.000 109
35	2333.417 021	-0.000 041	2344.453 379	-0.000 136
36	2333.248 911	0.000 100	2344.596 230	0.000 057
37	2333.080 109	-0.000 063		
38	2332.911 279	0.000 135		
39	2332.741 923	0.000 198	2345.021 130	-0.000 697
40	2332.572 097	0.000 185	2345.162 597	-0.000 335
41	2332.400 885	-0.000 819	2345.303 537	-0.000 106
42	2332.230 809	-0.000 290	2345.443 813	-0.000 147
43	2332.059 958	-0.000 137	2345.583 895	0.000 014
44	2331.888 857	0.000 165	2345.723 313	-0.000 091
45	2331.715 734	-0.001 155	2345.862 592	0.000 063
46	2331.544 523	-0.000 160	2346.001 345	0.000 090
47	2331.371 954	-0.000 120	2346.139 682	0.000 102
48	2331.198 998	-0.000 065	2346.277 632	0.000 127
49			2346.415 194	0.000 166
50	2330.852 088	0.000 258	2346.552 589	0.000 437
51			2346.689 542	0.000 668
52	2330.503 074	0.000 089		
53			2346.961 259	0.000 136

Fortsetzung Tabelle D.7				
54	2330.152 121	-0.000 414		
55	2329.977 336	0.000 623		
56	2329.800 613	0.000 119		
57	2329.624 278	0.000 395	2347.500 955	0.000 082
58	2329.447 085	0.000 204	2347.635 027	0.000 192
59	2329.269 586	0.000 093	2347.768 684	0.000 269
60	2329.091 811	0.000 089	2347.902 119	0.000 504
61	2328.914 119	0.000 545	2348.034 779	0.000 338
62	2328.734 903	-0.000 150	2348.167 190	0.000 293
63	2328.556 574	0.000 409		
64			2348.430 765	0.000 041
65	2328.198 143	0.000 832	2348.562 428	0.000 321
66			2348.692 983	-0.000 164
67	2327.837 275	0.000 206	2348.823 787	-0.000 063
68			2348.953 373	-0.000 853
69	2327.475 715	0.000 213	2349.083 263	-0.001 020
70	2327.293 481	-0.000 763		
71	2327.112 604	-0.000 078	2349.343 653	0.000 176
72	2326.930 729	-0.000 097		
73	2326.747 969	-0.000 719	2349.601 052	-0.000 461
74	2326.566 012	-0.000 267	2349.729 557	-0.000 567
75	2326.383 418	-0.000 192	2349.858 201	-0.000 279
76				
77	2326.017 841	0.000 297		
78	2325.834 832	0.000 659		
79	2325.651 434	0.000 840		
80			2350.501 339*	0.004 460

Tabelle D.8 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{0e} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	$\frac{\text{Q-Zweig}}{(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}}$
0		
1		
2		
3	2424.749 562	0.000 346
4		
5		
6	2424.753 135	0.000 035
7		
8	2424.756 956	-0.000 041
9		
10		
11		
12	2424.767 398	-0.000 578
13	2424.771 275	-0.000 120
14	2424.774 377	-0.000 711
15	2424.777 894	-0.001 163
16	2424.784 375	0.001 070
17	2424.788 113	0.000 278
18	2424.792 240	-0.000 409
19	2424.798 471	0.000 720
20		
21	2424.809 494	0.000 663
22	2424.814 701	-0.000 115

Fortsetzung Tabelle D.8

23	2424.821 985	0.000 882
24	2424.828 576	0.000 881
25	2424.834 835	0.000 237
26	2424.841 953	0.000 139
27	2424.849 569	0.000 220
28	2424.857 379	0.000 171
29	2424.864 608	-0.000 786
30	2424.874 107	0.000 194
31	2424.882 526	-0.000 245
32	2424.891 361	-0.000 611
33	2424.901 636	0.000 114
34	2424.910 803	-0.000 623
35	2424.921 493	-0.000 198
36	2424.932 350	0.000 028
37	2424.943 622	0.000 296
38	2424.954 838	0.000 130
39	2424.965 806	-0.000 670
40	2424.978 850	0.000 214
41	2424.990 177	-0.001 017
42	2425.003 277	-0.000 881
43	2425.016 959	-0.000 576
44	2425.031 139	-0.000 194
45	2425.045 402	-0.000 156
46	2425.060 440	0.000 222
47		
48	2425.091 542	0.000 667
49	2425.106 829	-0.000 060
50	2425.123 751	0.000 381
51	2425.140 673	0.000 346
52	2425.158 370	0.000 602
53	2425.175 486	-0.000 217
54	2425.194 208	0.000 069
55	2425.213 428	0.000 340
56	2425.233 009	0.000 453
57	2425.252 977	0.000 422
58	2425.273 111	0.000 018
59	2425.294 298	0.000 117
60	2425.315 845	0.000 018
61	2425.337 364	-0.000 679
62	2425.360 850	0.000 012
63	2425.384 723	0.000 500
64	2425.408 430	0.000 222
65		
66	2425.457 063	-0.000 958

Tabelle D.9 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{2e} - (2\nu_7)^{2e}$ von NCCNO.

J''	P-Zweig		R-Zweig	
	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5			2339.091 484	-0.000 391
6			2339.245 109	-0.000 461
7			2339.398 623	-0.000 333
8	2336.907 110	-0.000 900	2339.552 110	0.000 077
9	2336.749 414	-0.000 326	2339.705 042	0.000 242
10			2339.857 089	-0.000 167
11	2336.432 692	0.000 399		
12	2336.273 140	0.000 024		
13	2336.113 921	0.000 283	2340.312 453	-0.000 301
14	2335.954 203	0.000 346	2340.463 973	0.000 011
15	2335.793 986	0.000 211	2340.615 050	0.000 195
16	2335.633 687	0.000 295	2340.766 183	0.000 748
17	2335.473 055	0.000 347	2340.916 457	0.000 757
18	2335.311 786	0.000 063		
19	2335.150 711	0.000 273	2341.215 731	0.000 446
20	2334.988 361	-0.000 492	2341.364 564	-0.000 040
21			2341.513 924	0.000 317
22	2334.664 633	-0.000 152	2341.662 454	0.000 160
23	2334.502 339	0.000 036	2341.811 094	0.000 429
24	2334.339 353	-0.000 171		
25	2334.176 062	-0.000 386	2342.106 490	0.000 030
26			2342.253 745	-0.000 140
27	2333.847 902	-0.001 506	2342.401 056	0.000 062
28	2333.684 334	-0.001 112	2342.548 145	0.000 355
29	2333.520 102	-0.001 090	2342.694 320	0.000 048
30	2333.355 870	-0.000 777	2342.841 077	0.000 636
31	2333.190 557	-0.001 255	2342.987 557	0.001 257
32	2333.025 910	-0.000 778	2343.132 347	0.000 499
33			2343.278 051	0.000 963
34	2332.696 005	0.000 420		
35	2332.530 609	0.001 000		
36			2343.707 354*	-0.003 621
37	2332.198 489	0.001 670	2343.851 369*	-0.003 631
38	2332.032 179	0.002 168	2343.994 858*	-0.003 870
39	2331.866 341*	0.003 409	2344.136 878*	-0.005 283
40			2344.281 142*	-0.004 159
41			2344.423 246*	-0.004 907
42			2344.565 073*	-0.005 647
43			2344.710 750	-0.002 255
44			2344.849 536*	-0.005 477
45			2344.996 481	-0.000 267
46	2330.684 020	-0.002 024		
47	2330.516 977	0.000 061		
48	2330.343 910*	-0.003 641	2345.418 417	-0.001 942
49			2345.560 410	-0.000 638
50	2330.006 887	-0.001 243	2345.701 323	-0.000 167
51	2329.837 670	-0.000 414	2345.841 599	-0.000 090

Fortsetzung Tabelle D.9

52	2329.667 483	-0.000 338	2345.982 872	0.001 221
53	2329.497 878	0.000 530	2346.122 373	0.000 989
54	2329.327 497	0.000 827	2346.260 765	-0.000 129
55	2329.156 950	0.001 157	2346.400 875	0.000 688
56	2328.985 323	0.000 598	2346.538 714	-0.000 558
57	2328.814 361	0.000 890	2346.678 048	-0.000 107
58	2328.642 014	-0.000 025	2346.816 524	-0.000 321
59	2328.471 135	0.000 698	2346.955 111	-0.000 238
60	2328.298 649	-0.000 021		
61	2328.125 721	-0.001 028		
62	2327.954 897	0.000 217		
63	2327.782 799	0.000 327	2347.507 131	-0.000 564
64	2327.611 781	0.001 646	2347.644 582	-0.000 829
65	2327.437 634	-0.000 044	2347.782 005	-0.000 996
66	2327.264 373	-0.000 737	2347.920 509	0.000 034
67	2327.092 525	0.000 082	2348.058 016	0.000 171
68	2326.920 538	0.000 852		

Tabelle D.10 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{2f} - (2\nu_7)^{2f}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>P-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>R-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5			2339.091 484	-0.000 884
6			2339.245 109	-0.000 944
7			2339.398 623	-0.000 805
8	2336.907 110	-0.001 348	2339.552 110	-0.000 383
9	2336.749 414	-0.000 746	2339.705 042	-0.000 204
10			2339.857 089	-0.000 599
11	2336.432 692	0.000 050		
12	2336.273 140	-0.000 280		
13	2336.113 921	0.000 032	2340.312 453	-0.000 683
14	2335.954 203	0.000 154	2340.463 973	-0.000 350
15	2335.793 986	0.000 087	2340.615 050	-0.000 145
16	2335.633 687	0.000 249	2340.766 183	0.000 434
17	2335.473 055	0.000 389	2340.916 457	0.000 470
18	2335.311 786	0.000 203		
19	2335.150 711	0.000 524	2341.215 731	0.000 226
20	2334.988 361	-0.000 118	2341.364 564	-0.000 221
21			2341.513 924	0.000 181
22	2334.664 633	0.000 511	2341.662 454	0.000 074
23	2334.502 339	0.000 867	2341.811 094	0.000 401
24	2334.339 353	0.000 846		
25	2334.176 062	0.000 836	2342.106 490	0.000 141
26			2342.253 745	0.000 055
27	2333.847 902	0.000 186	2342.401 056	0.000 351
28	2333.684 334	0.000 849	2342.548 145	0.000 751
29	2333.520 102	0.001 165	2342.694 320	0.000 564
30	2333.355 870	0.001 798	2342.841 077	0.001 286
31	2333.190 557	0.001 668	2342.987 557*	0.002 058
32	2333.025 910	0.002 522	2343.132 347	0.001 468

Fortsetzung Tabelle D.10

33			2343.272 097	-0.003 834
34	2332.686 007*	-0.005 425		
35	2332.520 861*	-0.004 116		
36	2332.355 382*	-0.002 823	2343.707 354	-0.001 769
37			2343.851 369	-0.001 497
38	2332.022 015	-0.001 697	2343.994 858	-0.001 425
39	2331.854 487	-0.001 505	2344.136 878*	-0.002 498
40	2331.686 627	-0.001 331	2344.281 142	-0.001 002
41	2331.517 215*	-0.002 396	2344.423 246	-0.001 344
42	2331.349 244	-0.001 708	2344.565 073	-0.001 642
43	2331.181 550	-0.000 433		
44	2331.012 526	-0.000 179	2344.849 530	-0.000 480
45			2344.990 748	-0.000 436
46			2345.131 716	-0.000 329
47			2345.272 796	0.000 198
48			2345.413 072	0.000 228
49			2345.552 821	0.000 032
50			2345.694 150	0.001 716
51				
52			2345.971 462	0.000 613
53	2329.475 721	-0.000 055	2346.109 273	-0.000 355
54	2329.304 316	0.000 736	2346.248 053	-0.000 075
55	2329.131 332	0.000 217	2346.386 003	-0.000 353
56	2328.958 847	0.000 459	2346.525 033	0.000 715
57	2328.785 336	-0.000 069	2346.662 899	0.000 879
58	2328.613 211	0.001 038	2346.799 492	0.000 020
59				
60			2347.073 480	-0.000 173
61	2328.089 800	-0.001 256	2347.210 710	0.000 310
62	2327.917 065	0.000 160	2347.347 385	0.000 454
63	2327.743 167	0.000 621	2347.483 313	0.000 056
64	2327.569 075	0.001 086	2347.617 939	-0.001 448
65	2327.394 540	0.001 294	2347.754 366	-0.000 969
66			2347.890 183	-0.000 928

Tabelle D.11 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{2e} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	$\frac{\text{Q-Zweig}}{(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}}$
0		
1		
2		
3	2422.011 784	-0.000 227
4		
5		
6		
7	2422.019 760	0.000 053
10		
11	2422.032 389	-0.000 520
12	2422.037 651	0.000 596
13		
14	2422.045 489	-0.000 852
15	2422.052 274	0.000 799

Fortsetzung Tabelle D.11		
16	2422.057 370	0.000 437
17		
18	2422.068 947	0.000 147
19	2422.076 009	0.000 808
20		
21	2422.087 585	-0.001 334
22		
23	2422.103 732	-0.000 091
24	2422.112 511	0.000 805
25	2422.119 186	-0.000 684
26		
27		
28	2422.145 025	-0.000 957
29	2422.155 854	0.000 649
30	2422.164 883	0.000 207
31		
32		
33		
34		
35	2422.215 897	0.000 398

Tabelle D.12 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_1 + 2\nu_7)^{2f} - (\nu_7)^{1e}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	Q-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0		
1		
2	2422.011 784	-0.000 077
3		
4		
5		
6		
7	2422.027 902	-0.000 114
10	2422.045 489	0.000 062
11	2422.052 274	-0.000 236
12		
13	2422.068 947	0.000 362
14		
15	2422.087 585	0.000 393
16	2422.097 445	0.000 006
17		
18	2422.119 186	-0.000 624
19	2422.131 787	-0.000 142
20	2422.145 025	0.000 360
21		
22		
23	2422.186 873	0.000 323
24	2422.201 966	0.000 240
25		
26	2422.233 262	-0.000 615
27	2422.250 627	-0.000 218
28		
29		
30	2422.305 546	0.000 279

Tabelle D.13 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge (ν_2) – (GS) von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1			2192.769 319(J)	0.000 184
2	2192.152 943(J)	-0.000 351	2192.922 246(J)	0.000 216
3	2191.998 453(J)	0.000 184	2193.074 611(J)	0.000 114
4	2191.842 612(J)	-0.000 207	2193.226 203	-0.000 333
5	2191.686 974	0.000 032	2193.378 748	0.000 603
6	2191.531 591	0.000 954	2193.529 769	0.000 447
7	2191.374 130	0.000 226	2193.679 586	-0.000 481
8	2191.217 057	0.000 317	2193.830 539	0.000 162
9	2191.059 028	-0.000 118	2193.981 173	0.000 922
10	2190.901 013	-0.000 106	2194.130 214	0.000 526
11	2190.742 375	-0.000 283	2194.278 453	-0.000 233
12	2190.582 976	-0.000 787	2194.427 037	-0.000 206
13	2190.424 047	-0.000 383	2194.575 276	-0.000 083
14	2190.264 108	-0.000 553	2194.722 711	-0.000 323
15	2190.104 168	-0.000 285	2194.870 091	-0.000 177
16	2189.943 564	-0.000 244	2195.017 027	-0.000 033
17	2189.782 433	-0.000 291	2195.162 981	-0.000 432
18	2189.621 053	-0.000 150	2195.309 073	-0.000 256
19	2189.459 147	-0.000 100	2195.454 653	-0.000 157
20	2189.296 840	-0.000 017	2195.599 762	-0.000 100
21	2189.133 937	-0.000 101	2195.744 690	0.000 201
22	2188.970 439	-0.000 355	2195.888 830	0.000 130
23	2188.806 954	-0.000 177	2196.032 374	-0.000 127
24	2188.643 206	0.000 151	2196.175 876	-0.000 028
25	2188.478 877	0.000 301	2196.319 420	0.000 499
26	2188.313 592	-0.000 112	2196.461 815	0.000 249
27	2188.148 709	0.000 257	2196.604 210	0.000 355
28	2187.983 106	0.000 272	2196.746 092	0.000 283
29	2187.817 309	0.000 442	2196.887 781	0.000 333
30	2187.650 875	0.000 305	2197.029 109	0.000 312
31	2187.484 648	0.000 682	2197.170 091	0.000 207
32	2187.317 328	0.000 249	2197.310 783	0.000 043
33	2187.149 384	-0.000 552	2197.451 294	-0.000 106
34	2186.982 576	0.000 005	2197.591 501	-0.000 402
35	2186.815 048	0.000 031	2197.731 819	-0.000 471
36	2186.646 856	-0.000 456	2197.871 942	-0.000 667
37	2186.479 175	-0.000 326	2198.012 744	-0.000 167
38	2186.310 802	-0.000 828	2198.152 799	-0.000 453
39	2186.143 634	-0.000 117	2198.295 664*	0.001 969
40	2185.976 356	0.000 437	2198.439 915*	0.005 610
41	2185.809 700	0.001 502	2198.586 256*	0.011 101
42	2185.645 814*	0.005 161		
43	2185.479 104*	0.005 746		

Tabelle D.14 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_2 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28			2197.199 601	0.000 720
29			2197.340 458	-0.000 258
30			2197.479 903*	-0.002 183
31			2197.623 932	0.000 944
32	2187.722 037*	-0.003 283	2197.762 384	-0.001 036
33	2187.552 183*	-0.004 391	2197.904 041	0.000 659
34	2187.386 843	-0.000 524	2198.045 993*	0.003 122
35	2187.218 650	0.000 952	2198.180 716	-0.001 170
36	2187.050 416*	0.002 851	2198.320 078	-0.000 346
37	2186.875 853	-0.001 113	2198.458 512	0.000 026
38	2186.704 877	-0.001 025	2198.596 877	0.000 807
39	2186.534 413	0.000 043		
40	2186.362 703	0.000 333	2198.870 228	0.000 428
41	2186.189 733	-0.000 168	2199.006 004	0.000 059
42	2186.017 524	0.000 561	2199.141 696	0.000 086
43	2185.843 696	0.000 140		
44	2185.669 784	0.000 104	2199.411 572	0.000 072
45	2185.495 207	-0.000 128	2199.545 700	-0.000 026
46	2185.320 119	-0.000 402	2199.679 550	0.000 077
47	2185.145 071	-0.000 169	2199.812 750	0.000 006
48	2184.969 581	0.000 088	2199.945 438	-0.000 102
49	2184.794 021	0.000 740	2200.078 292	0.000 429
50			2200.209 331	-0.000 384
51			2200.341 160	0.000 060
52	2184.262 149	0.000 269	2200.471 660	-0.000 360
53	2184.083 640	-0.000 194		
54	2183.905 366	0.000 030		
55	2183.726 566	0.000 174	2200.861 026	-0.001 010
56	2183.547 074	0.000 068	2200.990 654	-0.000 489
57	2183.367 388	0.000 205	2201.119 450	-0.000 360
58	2183.187 438	0.000 510	2201.247 111	-0.000 933
59	2183.006 450	0.000 201	2201.375 436	-0.000 415
60	2182.825 795	0.000 644	2201.503 776	0.000 535
61	2182.643 851	0.000 209	2201.630 329	0.000 109
62	2182.461 922	0.000 192	2201.757 090	0.000 291
63	2182.279 937	0.000 513	2201.883 269	0.000 282
64	2182.096 512	-0.000 221		
65	2181.913 848	0.000 180	2202.134 215	-0.000 020
66	2181.730 202	-0.000 038	2202.258 746	-0.000 573
67	2181.546 292	-0.000 167	2202.383 956	-0.000 103
68	2181.361 662	-0.000 677	2202.509 193	0.000 722
69	2181.177 434	-0.000 459		
70	2180.993 538	0.000 403		

Tabelle D.15 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_2 + \nu_7)^{1f} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29	2188.217 559*	-0.002 779		
30	2188.051 942	-0.000 552		
31	2187.885 865*	0.001 675		
32			2197.772 073	0.000 356
33	2187.545 107	-0.001 085	2197.912 225	0.000 480
34	2187.376 720	0.000 223	2198.052 515	0.001 219
35	2187.206 838	0.000 503	2198.191 434	0.001 065
36	2187.036 457	0.000 750	2198.328 345	-0.000 618
37	2186.866 229*	0.001 619	2198.466 544	-0.000 533
38	2186.692 193	-0.000 852	2198.604 659	-0.000 051
39	2186.520 455	-0.000 556	2198.742 124	0.000 261
40	2186.348 551	0.000 043	2198.878 302	-0.000 233
41	2186.175 553	0.000 018	2199.014 520	-0.000 207
42	2186.001 849	-0.000 245	2199.149 894	-0.000 546
43	2185.828 339	0.000 154	2199.285 628	-0.000 046
44	2185.653 582	-0.000 227	2199.420 975	0.000 544
45	2185.479 103	0.000 136	2199.554 161	-0.000 552
46	2185.303 598	-0.000 063	2199.688 385	-0.000 136
47	2185.127 443	-0.000 450	2199.821 751	-0.000 108
48	2184.952 479	0.000 814	2199.954 522	-0.000 208
49	2184.774 981	0.000 001	2200.087 542	0.000 406
50	2184.597 690	-0.000 151	2200.218 568	-0.000 514
51	2184.420 026	-0.000 227	2200.350 438	-0.000 135
52	2184.242 707	0.000 487	2200.481 713	0.000 099
53	2184.063 866	0.000 120	2200.612 725	0.000 515
54	2183.884 997	0.000 160	2200.742 020	-0.000 348
55	2183.705 504	0.000 005	2200.872 104	0.000 009
56			2201.001 801	0.000 403
57	2183.345 855	0.000 293	2201.130 625	0.000 339
58	2183.164 853	-0.000 125	2201.259 172	0.000 404
59	2182.984 308	0.000 312	2201.386 417	-0.000 437
60	2182.802 863	0.000 238	2201.514 438	-0.000 115
61	2182.620 809	-0.000 065	2201.641 822	-0.000 057
62	2182.438 533	-0.000 221	2201.768 708	-0.000 135
63	2182.256 091	-0.000 187	2201.895 205	-0.000 252
64	2182.073 096	-0.000 362	2202.021 703	-0.000 035
65	2181.889 643	-0.000 664	2202.148 519	0.000 821
66	2181.706 550	-0.000 290	2202.277 773*	0.004 417
67	2181.523 485	0.000 413		
68	2181.343 231*	0.004 212		

Tabelle D.16 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_2 + 2\nu_7)^{0e} - (GS)$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0			2363.134 184	0.000 170
1	2362.825 245	0.000 087	2363.289 333	0.000 126
2	2362.671 398	-0.000 096	2363.445 506	0.000 592
3	2362.517 995	-0.000 347		
4	2362.365 588	-0.000 116	2363.757 713	-0.000 172
5	2362.213 403	-0.000 180	2363.915 354	0.000 196
6	2362.061 911	-0.000 075	2364.072 995	0.000 029
7	2361.910 750	-0.000 167	2364.231 329	0.000 014
8	2361.760 310	-0.000 074	2364.390 050	-0.000 162
9	2361.610 369	-0.000 025	2364.549 740	0.000 076
10			2364.709 790	0.000 112
11	2361.312 147	0.000 076	2364.869 564	-0.000 696
12	2361.163 923	0.000 171	2365.031 497	0.000 081
13	2361.016 141	0.000 137	2365.193 237	0.000 084
14	2360.868 914	0.000 080	2365.355 531	0.000 057
15	2360.722 323	0.000 077	2365.518 434	0.000 049
16	2360.576 287	0.000 040	2365.681 808	-0.000 082
17	2360.430 915	0.000 074	2365.845 818	-0.000 178
18	2360.286 013	-0.000 020	2366.010 660	-0.000 050
19	2360.141 832	0.000 002	2366.175 972	-0.000 070
20	2359.998 178	-0.000 061	2366.342 005	0.000 000
21	2359.855 464	0.000 194	2366.508 647	0.000 028
22	2359.713 000	0.000 063	2366.675 981	0.000 069
23			2366.844 063	0.000 142
24	2359.429 845	-0.000 423	2367.012 893	0.000 197
25	2359.290 068	0.000 072	2367.182 387	0.000 082
26	2359.150 401	-0.000 095	2367.352 906	0.000 072
27	2359.011 953	0.000 117	2367.524 367	-0.000 031
28	2358.874 335	0.000 232	2367.696 936	-0.000 203
29	2358.737 327	-0.000 083	2367.871 249	0.000 012
30	2358.601 649	-0.000 252	2368.046 947	0.000 033
31	2358.467 244	-0.000 511	2368.225 166	0.000 721
32	2358.334 944	-0.000 252	2368.403 467	-0.000 694
33	2358.205 248	0.000 751		

Tabelle D.17 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3) - (GS)$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0			1447.616 586	-0.000 403
1	1447.309 649	0.000 583	1447.770 558	0.000 242
2	1447.154 537	0.000 067	1447.922 673	-0.000 547
3	1446.999 178	-0.000 273	1448.076 064	0.000 362
4	1446.844 268	0.000 258	1448.227 921	0.000 160
5	1446.687 887	-0.000 259	1448.379 561	0.000 164
6	1446.531 774	-0.000 088	1448.530 550	-0.000 063
7	1446.374 800	-0.000 356	1448.681 171	-0.000 237
8	1446.217 694	-0.000 337	1448.831 796	0.000 013
9	1446.060 926	0.000 439	1448.981 807	0.000 068
10	1445.902 526	0.000 001	1449.130 453	-0.000 824
11	1445.743 941	-0.000 205	1449.279 566	-0.000 832
12	1445.587 306	0.001 954	1449.429 492	0.000 388
13	1445.425 664	-0.000 479	1449.577 211	-0.000 185
14	1445.267 212	0.000 690	1449.724 975	-0.000 300

Tabelle D.18 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5				
6	1447.518 369	-0.000 191	1449.527 115	0.000 048
7	1447.361 590	0.000 255	1449.679 066	0.000 227
8	1447.203 895	0.000 173	1449.829 871	-0.000 350
9	1447.046 468	0.000 747	1449.981 143	-0.000 069
10	1446.887 375	0.000 044	1450.131 725	-0.000 087
11	1446.728 476	-0.000 077	1450.281 524	-0.000 498
12	1446.569 323	-0.000 065	1450.431 710	-0.000 130
13	1446.409 704	-0.000 130	1450.581 163	-0.000 105
14	1446.249 800	-0.000 093	1450.730 155	-0.000 150
15	1446.089 261	-0.000 304	1450.878 916	-0.000 034
16	1445.927 661	-0.001 188	1451.026 957	-0.000 247
17	1445.767 714	-0.000 032	1451.175 037	-0.000 029
18	1445.606 267	0.000 011	1451.322 499	-0.000 038
19	1445.444 692	0.000 313		
20	1445.281 982	-0.000 133	1451.616 310	0.000 006
21	1445.119 427	-0.000 038	1451.762 654	0.000 054
22	1444.956 460	0.000 031	1451.908 588	0.000 084
23	1444.793 040	0.000 034	1452.054 319	0.000 303
24	1444.629 213	0.000 016	1452.199 214	0.000 079
25	1444.465 294	0.000 291	1452.344 224	0.000 361
26			1452.488 633	0.000 435
27			1452.632 461	0.000 320
28	1443.970 379	0.000 274	1452.776 080	0.000 389
29	1443.804 681	0.000 313	1452.919 683	0.000 834
30	1443.638 596	0.000 350	1453.062 203	0.000 589

Fortsetzung Tabelle D.18

31	1443.472 172	0.000 432	1453.204 647	0.000 661
32	1443.305 441	0.000 593	1453.346 913	0.000 947
33	1443.138 609	0.001 037	1453.489 192*	0.001 640
34	1442.970 919	0.001 007		
35	1442.803 003*	0.001 135		
36	1442.635 586*	0.002 147		
37				
38			1454.188 423*	-0.001 167
39	1442.124 147*	-0.001 705	1454.327 721	-0.001 097
40	1441.954 191	-0.001 699	1454.466 774	-0.000 879
41	1441.784 239	-0.001 305	1454.605 875	-0.000 219
42	1441.613 846	-0.000 970	1454.743 786	-0.000 356
43	1441.443 196	-0.000 509	1454.881 160	-0.000 636
44	1441.271 847	-0.000 364	1455.018 947	-0.000 110
45	1441.099 973	-0.000 363	1455.155 202	-0.000 722
46	1440.927 879	-0.000 199	1455.292 061	-0.000 337
47	1440.754 841	-0.000 598	1455.428 229	-0.000 249
48	1440.581 912	-0.000 506	1455.563 921	-0.000 244
49	1440.408 790	-0.000 225	1455.699 282	-0.000 176
50	1440.235 034	-0.000 198	1455.834 279	-0.000 078
51	1440.060 992	-0.000 075	1455.968 766	-0.000 097
52			1456.102 949	-0.000 025
53	1439.711 369	-0.000 228	1456.236 668	-0.000 025
54	1439.536 125	-0.000 166	1456.369 861	-0.000 156
55	1439.360 587	-0.000 018	1456.503 170	0.000 222
56	1439.184 433	-0.000 106	1456.635 656	0.000 171
57	1439.007 933	-0.000 161	1456.767 619	-0.000 009
58	1438.831 304	0.000 034		
59	1438.653 997	-0.000 069	1457.031 185	0.000 452
60	1438.476 647	0.000 163	1457.162 207	0.000 512
61	1438.298 321	-0.000 203	1457.292 949	0.000 685
62	1438.120 404	0.000 219	1457.422 959	0.000 520
63	1437.941 658	0.000 190	1457.552 680	0.000 460
64	1437.762 457	0.000 084	1457.681 921	0.000 313
65	1437.583 240	0.000 339	1457.810 965	0.000 362
66	1437.403 201	0.000 149	1457.939 270	0.000 066
67	1437.222 664	-0.000 162	1458.067 301	-0.000 110
68	1437.042 322	0.000 098	1458.194 993	-0.000 233
69	1436.861 515	0.000 270	1458.322 316	-0.000 331
70	1436.680 267	0.000 377	1458.449 263	-0.000 412
71	1436.498 541	0.000 381	1458.576 316	0.000 006
72	1436.316 352	0.000 297		
73	1436.134 274	0.000 700		
74	1435.951 041	0.000 323		
75	1435.768 451	0.000 962		
76			1459.203 149	-0.000 444
77			1459.327 396	-0.000 476
78	1435.214 775	-0.000 782	1459.451 681	-0.000 078
79	1435.030 727	-0.000 106	1459.575 495	0.000 242
80	1434.845 568	-0.000 169	1459.698 517	0.000 161
81	1434.660 442	0.000 174	1459.821 045	-0.000 022
82	1434.474 907	0.000 480	1459.943 450	0.000 064
83	1434.288 502	0.000 287	1460.065 304	-0.000 009
84	1434.101 724	0.000 092	1460.186 766	-0.000 083
85	1433.914 818	0.000 140	1460.307 759	-0.000 235
86	1433.727 493	0.000 139	1460.428 697	-0.000 051
87	1433.539 020	-0.000 639	1460.549 020	-0.000 092

Fortsetzung Tabelle D.18

88	1433.351 019	-0.000 577	1460.669 080	-0.000 005
89	1433.163 324	0.000 161	1460.788 753	0.000 086
90	1432.974 488	0.000 127	1460.907 826	-0.000 034
91			1461.026 514	-0.000 148
92			1461.145 046	-0.000 029
93			1461.262 801	-0.000 298
94			1461.380 644	-0.000 090
95			1461.497 822	-0.000 158
96			1461.615 293	0.000 456
97			1461.731 430	0.000 124
98			1461.847 453	0.000 066
99			1461.963 058	-0.000 023
100			1462.078 399	0.000 012
101			1462.193 192	-0.000 115
102			1462.307 669	-0.000 171
103			1462.422 238	0.000 252
104			1462.535 711	-0.000 036
105			1462.648 993	-0.000 130
106			1462.762 018	-0.000 095
107			1462.874 504	-0.000 215
108			1462.987 369	0.000 428
109			1463.097 951	-0.000 827
110			1463.210 265	0.000 032
111			1463.321 234	-0.000 070
112				
113			1463.542 013	-0.000 288
114			1463.652 441	0.000 214
115			1463.762 433	0.000 661

Tabelle D.19 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3 + \nu_7)^{1f} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>P-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>R-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5				
6	1447.516 034	-0.000 735	1449.529 123	0.000 194
7	1447.359 086	-0.000 120	1449.681 062	0.000 138
8	1447.200 781	-0.000 466	1449.832 357	-0.000 163
9	1447.042 754	-0.000 137	1449.983 828	0.000 110
10	1446.884 151	0.000 012	1450.134 537	0.000 021
11	1446.724 701	-0.000 290	1450.285 001	0.000 086
12	1446.565 339	-0.000 108	1450.434 550	-0.000 365
13	1446.404 943	-0.000 565	1450.584 481	-0.000 035
14	1446.245 230	0.000 058	1450.733 605	-0.000 112
15	1446.083 930	-0.000 512	1450.882 673	0.000 155
16	1445.923 113	-0.000 203	1451.030 963	0.000 043
17	1445.761 609	-0.000 186	1451.178 866	-0.000 056
18	1445.599 793	-0.000 086		
19	1445.437 405	-0.000 163	1451.473 757	0.000 032
20	1445.274 570	-0.000 293	1451.620 505	-0.000 021
21	1445.112 017	0.000 254	1451.766 930	0.000 004

Fortsetzung Tabelle D.19

22	1444.948 341	0.000 072	1451.912 969	0.000 042
23			1452.058 717	0.000 191
24	1444.620 327	0.000 228	1452.203 808	0.000 083
25	1444.455 436	0.000 013	1452.348 543	0.000 020
26	1444.290 414	0.000 060	1452.493 093	0.000 173
27	1444.125 243	0.000 351	1452.636 959	0.000 043
28	1443.959 072	0.000 036	1452.780 678	0.000 167
29	1443.793 054	0.000 266	1452.923 918	0.000 213
30	1443.626 336	0.000 190	1453.066 699	0.000 202
31	1443.459 252	0.000 140	1453.209 299	0.000 411
32	1443.292 150	0.000 464	1453.351 344	0.000 467
33	1443.124 182	0.000 314	1453.492 915	0.000 450
34	1442.956 024	0.000 367	1453.634 488	0.000 837
35	1442.787 493	0.000 438	1453.774 931	0.000 496
36	1442.618 482	0.000 421	1453.915 723	0.000 905
37	1442.449 405	0.000 729	1454.055 893	0.001 090
38	1442.279 608	0.000 708	1454.195 993*	0.001 610
39	1442.109 998	0.001 265	1454.336 698*	0.003 140
40	1441.939 793*	0.001 610		
41	1441.770 210*	0.002 980		
42			1454.746 985*	-0.001 680
43			1454.885 005	-0.001 233
44	1441.250 122*	-0.001 910	1455.022 500	-0.000 904
45	1441.078 127*	-0.001 400	1455.159 379	-0.000 788
46	1440.905 933	-0.000 701	1455.296 087	-0.000 441
47	1440.732 728	-0.000 619	1455.432 110	-0.000 376
48	1440.559 174	-0.000 497	1455.567 904	-0.000 139
49	1440.384 754	-0.000 853	1455.702 834	-0.000 362
50	1440.210 959	-0.000 195	1455.837 896	-0.000 051
51	1440.036 069	-0.000 244	1455.972 085	-0.000 211
52	1439.860 593	-0.000 492	1456.106 092	-0.000 150
53	1439.685 165	-0.000 303	1456.239 760	-0.000 026
54	1439.509 254	-0.000 211	1456.372 735	-0.000 192
55	1439.332 912	-0.000 162	1456.506 120	0.000 454
56	1439.156 314	0.000 017	1456.638 102	0.000 100
57	1438.978 996	-0.000 137	1456.769 787	-0.000 149
58	1438.801 361	-0.000 221		
59	1438.623 547	-0.000 099	1457.032 808	0.000 211
60	1438.445 414	0.000 089	1457.163 437	0.000 113
61	1438.266 551	-0.000 067	1457.292 949	-0.000 700
62	1438.087 473	-0.000 052	1457.422 959	-0.000 613
63	1437.907 969	-0.000 080	1457.552 680	-0.000 412
64	1437.727 925	-0.000 263	1457.681 921	-0.000 290
65	1437.548 042	0.000 100	1457.810 965	0.000 037
66	1437.367 209	-0.000 105	1457.939 270	0.000 028
67	1437.186 505	0.000 204	1458.067 301	0.000 146
68	1437.004 955	0.000 049	1458.194 993	0.000 326
69	1436.823 220	0.000 092	1458.322 316	0.000 539
70	1436.641 035	0.000 067	1458.449 263	0.000 778
71	1436.458 287	-0.000 139	1458.574 501	-0.000 291
72	1436.275 565	0.000 062	1458.700 819	0.000 121
73	1436.092 596	0.000 398	1458.826 440	0.000 236
74	1435.908 318	-0.000 194		
75	1435.724 991	0.000 545	1459.076 238	0.000 226
76	1435.540 004	0.000 003	1459.200 608	0.000 293
77	1435.355 547	0.000 372	1459.324 618	0.000 400
78	1435.170 217	0.000 246	1459.447 854	0.000 133
79	1434.984 390	0.000 002	1459.571 055	0.000 231

Fortsetzung Tabelle D.19

80	1434.798 718	0.000 291	1459.693 634	0.000 106
81	1434.612 252	0.000 165	1459.816 086	0.000 254
82	1434.425 487	0.000 116	1459.938 099	0.000 362
83				
84			1460.179 682	-0.000 669
85			1460.300 566	-0.000 494
86			1460.421 389	0.000 018
87			1460.541 223	-0.000 062
88			1460.660 650	-0.000 151
89			1460.779 911	-0.000 009
90			1460.898 547	-0.000 096
91			1461.017 402	0.000 433
92			1461.134 863	-0.000 036
93			1461.252 217	-0.000 217
94			1461.369 328	-0.000 246
95			1461.486 141	-0.000 178
96			1461.602 751	0.000 082
97			1461.718 590	-0.000 036
98			1461.834 005	-0.000 184
99			1461.949 500	0.000 140
100			1462.063 838	-0.000 300
101			1462.178 420	-0.000 104
102			1462.292 383	-0.000 136
103			1462.405 743	-0.000 380
104			1462.519 541	0.000 204
105			1462.632 035	-0.000 126
106			1462.743 809	-0.000 788
107			1462.856 718	0.000 074
108			1462.968 352	0.000 049
109			1463.079 786	0.000 211
110			1463.191 261	0.000 801

Tabelle D.20 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3 + 2\nu_7)^{0e} - (2\nu_7)^{0e}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5	1437.277 286	-0.000 422		
6				
7				
8				
9			1439.597 565	0.000 263
10				
11	1436.326 109	0.000 158		
12				
13				
14			1440.351 587	-0.000 046
15	1435.684 012	0.000 129	1440.501 071	-0.000 310
16	1435.522 537	0.000 110	1440.650 615	-0.000 145
17	1435.360 586	-0.000 009	1440.800 033	0.000 264
18	1435.198 522	0.000 132	1440.948 378	-0.000 033

Fortsetzung Tabelle D.20

19	1435.036 038	0.000 225		
20	1434.872 992	0.000 128	1441.244 541	-0.000 056
21	1434.709 563	0.000 018	1441.391 807	-0.000 338
22	1434.546 145	0.000 288	1441.539 596	0.000 265
23	1434.381 517	-0.000 285	1441.686 503	0.000 346
24	1434.217 621	0.000 241		
25	1434.051 783	-0.000 810	1441.978 645	-0.000 092
26	1433.887 401	-0.000 042	1442.124 194	-0.000 301
27	1433.721 828	-0.000 105	1442.269 864	-0.000 037
28	1433.556 103	0.000 041	1442.415 332	0.000 375
29	1433.389 805	-0.000 030	1442.558 218	-0.001 440
30	1433.223 246	-0.000 006	1442.703 870	-0.000 162
31	1433.056 536	0.000 219	1442.848 043	-0.000 013
32	1432.889 046	0.000 014		
33				
34	1432.553 500	0.000 077	1443.277 683	-0.000 428
35	1432.385 095	-0.000 010	1443.421 154	0.000 352
36	1432.216 428	-0.000 021		
37	1432.047 632	0.000 173		
38	1431.877 891	-0.000 248		
39	1431.708 279	-0.000 214	1443.988 552	0.000 186
40	1431.538 277	-0.000 249	1444.129 426	-0.000 054
41	1431.368 422	0.000 180		
42	1431.197 659	0.000 012	1444.410 923	0.000 108
43	1431.026 932	0.000 185		
44	1430.855 860	0.000 313		
45	1430.683 816	-0.000 239		
46	1430.512 525	0.000 248		
47	1430.340 233	0.000 013		
48	1430.167 925	0.000 031		
49	1429.995 266	-0.000 040		
50	1429.822 277	-0.000 188		
51	1429.649 198	-0.000 184		
52	1429.476 007	-0.000 060		
53	1429.302 275	-0.000 256		
54	1429.128 917	0.000 132		
55	1428.955 052	0.000 208		

Tabelle D.21 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3 + 2\nu_7)^{2e} - (2\nu_7)^{2e}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	$\frac{\text{P-Zweig}}{(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	$\frac{\text{R-Zweig}}{(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}}$
0				
1				
2				
3				
4			1439.142 405	0.001 185
5			1439.295 735	0.001 038
6			1439.448 397	0.000 619
7	1437.269 237	0.000 437	1439.600 771	0.000 311
8	1437.110 734	0.000 516	1439.753 048	0.000 304
9	1436.951 328	0.000 084	1439.904 790	0.000 163
10	1436.792 312	0.000 433		
11	1436.632 623	0.000 503	1440.207 556	0.000 369
12	1436.471 991	0.000 022	1440.357 751	-0.000 110

Fortsetzung Tabelle D.21

13	1436.310 859	-0.000 565	1440.508 011	-0.000 118
14	1436.150 374	-0.000 111	1440.657 831	-0.000 160
15	1435.988 914	-0.000 237	1440.807 234	-0.000 209
16	1435.827 235	-0.000 186	1440.956 492	0.000 007
17	1435.665 027	-0.000 269	1441.105 264	0.000 148
18	1435.502 460	-0.000 314	1441.253 452	0.000 119
19	1435.339 448	-0.000 406	1441.401 091	-0.000 045
20	1435.176 133	-0.000 403	1441.548 567	0.000 044
21	1435.012 339	-0.000 481	1441.695 569	0.000 076
22	1434.848 288	-0.000 417	1441.842 016	-0.000 029
23	1434.683 830	-0.000 360	1441.988 196	0.000 019
24	1434.518 675	-0.000 600	1442.134 321	0.000 432
25	1434.353 353	-0.000 607		
26	1434.187 523	-0.000 721	1442.423 282	-0.000 766
27	1434.021 417	-0.000 710	1442.568 158	-0.000 336
28	1433.854 849	-0.000 761	1442.712 204	-0.000 313
29	1433.688 067	-0.000 625	1442.855 897	-0.000 220
30	1433.520 964	-0.000 410	1442.999 209	-0.000 085
31	1433.353 107	-0.000 550	1443.142 023	-0.000 025
32	1433.185 201	-0.000 340	1443.284 281	-0.000 099
33	1433.016 716	-0.000 311	1443.426 082	-0.000 208
34	1432.847 920	-0.000 197	1443.567 559	-0.000 220
35	1432.678 758	-0.000 052	1443.708 810	-0.000 039
36	1432.508 911	-0.000 200	1443.849 106	-0.000 396
37	1432.339 249	0.000 230		
38	1432.168 827	0.000 289		
39	1431.998 221	0.000 551		
40	1431.827 505	0.001 087	1444.408 198	0.000 217
41	1431.655 459	0.000 675	1444.546 675	0.000 093
42	1431.483 464	0.000 691	1444.685 185	0.000 402
43	1431.310 880	0.000 493	1444.822 757	0.000 170
44	1431.138 040	0.000 408	1444.960 456	0.000 456
45	1430.965 078	0.000 566	1445.097 098	0.000 072
46	1430.791 402	0.000 371	1445.233 885	0.000 213
47	1430.617 634	0.000 439	1445.370 335	0.000 393
48	1430.443 542	0.000 533	1445.506 197	0.000 353
49	1430.268 799	0.000 319	1445.641 973	0.000 589
50	1430.094 270	0.000 655	1445.777 560	0.000 989
51	1429.918 956	0.000 536		
52	1429.743 910	0.001 008		
53	1429.567 871	0.000 801	1446.178 991	-0.001 099
54	1429.391 310	0.000 377	1446.312 972	-0.000 975
55	1429.213 827	-0.000 672	1446.446 753	-0.000 743
56	1429.036 879	-0.000 899	1446.579 934	-0.000 815
57	1428.860 242	-0.000 538	1446.712 606	-0.001 110
58	1428.682 878	-0.000 638	1446.845 009	-0.001 402
59	1428.505 172	-0.000 826	1446.978 645	-0.000 201
60	1428.327 664	-0.000 572	1447.110 466	-0.000 570
61	1428.150 456	0.000 210	1447.242 544	-0.000 452
62	1427.971 654	-0.000 385	1447.374 752	0.000 012
63	1427.793 760	0.000 130	1447.507 809	0.001 523
64	1427.615 670	0.000 635	1447.641 338*	0.003 688
65	1427.438 065	0.001 796		
66	1427.261 173*	0.003 824		

Tabelle D.22 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_3 + 2\nu_7)^{2f} - (2\nu_7)^{2f}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>P-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>R-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4			1439.142 405	0.001 295
5			1439.295 735	0.001 147
6			1439.448 397	0.000 727
7	1437.269 237	0.000 570	1439.600 771	0.000 414
8	1437.110 734	0.000 659	1439.753 048	0.000 400
9	1436.951 328	0.000 238	1439.904 790	0.000 248
10	1436.792 312	0.000 601		
11	1436.632 623	0.000 685		
12			1440.357 751	-0.000 090
13			1440.508 011	-0.000 133
14	1436.150 374	0.000 118	1440.657 831	-0.000 217
15	1435.988 914	0.000 007	1440.807 234	-0.000 318
16	1435.827 235	0.000 073	1440.956 492	-0.000 164
17	1435.665 027	0.000 004	1441.105 264	-0.000 095
18	1435.502 460	-0.000 029	1441.253 452	-0.000 209
19	1435.339 448	-0.000 112	1441.401 091	-0.000 471
20	1435.176 133	-0.000 102	1441.548 567	-0.000 494
21	1435.012 339	-0.000 175	1441.695 569	-0.000 590
22	1434.848 288	-0.000 111	1441.842 016	-0.000 838
23	1434.683 830	-0.000 057	1441.988 196	-0.000 951
24	1434.518 675	-0.000 306	1442.134 321	-0.000 718
25	1434.353 353	-0.000 327	1442.279 608	-0.000 920
26	1434.187 523	-0.000 461	1442.424 853	-0.000 764
27	1434.021 417	-0.000 478	1442.569 992	-0.000 312
28	1433.854 849	-0.000 563	1442.714 411	-0.000 181
29	1433.688 067	-0.000 469	1442.858 146	-0.000 334
30	1433.520 964	-0.000 306	1443.001 770	-0.000 201
31	1433.353 107	-0.000 506	1443.145 173	0.000 109
32	1433.185 201	-0.000 366	1443.287 913	0.000 150
33	1433.016 716	-0.000 418	1443.429 756	-0.000 312
34	1432.847 920	-0.000 396	1443.571 780	-0.000 202
35	1432.678 758	-0.000 356	1443.712 734	-0.000 774
36	1432.508 911	-0.000 621	1443.855 065	0.000 418
37	1432.339 249	-0.000 323	1443.995 678	0.000 274
38	1432.168 827	-0.000 410	1444.136 250	0.000 468
39	1431.998 221	-0.000 310	1444.275 978	0.000 194
40	1431.827 505	0.000 048	1444.415 715	0.000 300
41	1431.655 459	-0.000 560	1444.554 677	-0.000 002
42	1431.485 336	0.001 114	1444.694 262	0.000 680
43	1431.313 175	0.001 104	1444.833 101	0.000 971
44	1431.140 592	0.001 020	1444.970 591	0.000 263
45	1430.967 724	0.000 994		
46	1430.794 346	0.000 794		
47	1430.621 055	0.001 010	1445.383 791	0.000 896
48	1430.447 484	0.001 267	1445.520 552	0.000 783
49	1430.273 015	0.000 940	1445.657 488	0.001 156
50	1430.098 504	0.000 876		
51	1429.924 207	0.001 321		
52			1446.064 026	-0.000 238
53	1429.573 846	0.001 288	1446.199 060	-0.000 632

Fortsetzung Tabelle D.22

54	1429.397 162	0.000 168	1446.334 289	-0.000 578
55	1429.220 967	-0.000 212	1446.469 027	-0.000 775
56	1429.044 924	-0.000 203	1446.603 640	-0.000 872
57	1428.868 625	-0.000 227	1446.737 933	-0.001 078
58	1428.692 049	-0.000 318	1446.872 409	-0.000 908
59	1428.515 181	-0.000 509	1447.006 646	-0.000 800
60	1428.338 263	-0.000 573	1447.139 998	-0.001 419
61	1428.161 039	-0.000 784	1447.273 721	-0.001 528
62	1427.983 393	-0.001 276	1447.407 965	-0.000 997
63	1427.806 686	-0.000 709	1447.542 080	-0.000 498
64	1427.629 695	-0.000 325	1447.677 337	0.001 218
65	1427.453 195	0.000 628	1447.812 722*	0.003 112
66	1427.276 819	0.001 761	1447.947 800*	0.004 726
67	1427.101 146*	0.003 629		

Tabelle D.23 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge ($2\nu_4$) – (GS) von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7	1420.970 956	0.000 280		
8	1420.814 988	-0.000 185		
9	1420.659 663	0.000 182		
10	1420.503 904	0.000 304		
11	1420.347 293	-0.000 236		
12	1420.191 165	-0.000 104		
13	1420.034 730	-0.000 089		
14	1419.878 008	-0.000 173		
15	1419.721 297	-0.000 056		
16	1419.564 197	-0.000 139		
17	1419.407 003	-0.000 127		
18	1419.249 721	-0.000 015		
19	1419.092 003	-0.000 149		
20				
21	1418.776 315	-0.000 103		
22	1418.618 303	0.000 035	1425.547 413	0.000 368
23	1418.459 829	-0.000 100	1425.697 188	0.000 579
24	1418.301 129	-0.000 272	1425.846 042	0.000 064
25	1418.142 539	-0.000 145	1425.995 547	0.000 394
26	1417.983 621	-0.000 158	1426.144 410	0.000 277
27	1417.824 542	-0.000 142	1426.292 788	-0.000 130
28	1417.665 263	-0.000 138	1426.441 862	0.000 355
29	1417.505 675	-0.000 255	1426.590 243	0.000 342
30	1417.346 163	-0.000 106	1426.737 870	-0.000 229
31	1417.186 258	-0.000 161	1426.886 226	0.000 125
32	1417.026 204	-0.000 177	1427.033 958	0.000 051
33	1416.866 079	-0.000 074	1427.181 498	-0.000 018
34	1416.705 741	0.000 004	1427.329 127	0.000 200
35	1416.544 962	-0.000 170	1427.475 817	-0.000 325
36	1416.384 289	-0.000 048	1427.623 339	0.000 180
37	1416.223 367	0.000 013	1427.770 247	0.000 268
38	1416.062 031	-0.000 150	1427.917 019	0.000 419
39	1415.900 760	-0.000 058	1428.063 316	0.000 294
40	1415.739 156	-0.000 111		
41	1415.577 415	-0.000 111	1428.355 359	0.000 088
42	1415.415 468	-0.000 127		
43	1415.253 383	-0.000 091	1428.646 672	-0.000 050
44	1415.091 148	-0.000 016		
45	1414.928 566	-0.000 098	1428.937 410	0.000 039
46	1414.765 785	-0.000 188	1429.082 589	0.000 194
47	1414.602 959	-0.000 134	1429.227 579	0.000 362
48	1414.439 979	-0.000 042	1429.371 872	0.000 034
49	1414.276 664	-0.000 096	1429.517 007	0.000 750
50	1414.113 272	-0.000 035	1429.660 959	0.000 486
51	1413.949 736	0.000 072	1429.804 093	-0.000 393
52	1413.785 649	-0.000 180	1429.948 376	0.000 081
53	1413.621 659	-0.000 144	1430.091 793	-0.000 108

Fortsetzung Tabelle D.23

54	1413.457 469	-0.000 116	1430.235 358	0.000 056
55	1413.293 103	-0.000 073	1430.378 639	0.000 140
56	1413.128 506	-0.000 069	1430.521 643	0.000 153
57	1412.963 706	-0.000 075	1430.663 889	-0.000 387
58	1412.798 636	-0.000 158	1430.807 110	0.000 255
59	1412.633 584	-0.000 031	1430.949 326	0.000 098
60	1412.468 096	-0.000 147	1431.090 933	-0.000 460
61	1412.302 557	-0.000 120	1431.233 150	-0.000 201
62	1412.136 755	-0.000 162	1431.375 227	0.000 127
63	1411.970 889	-0.000 075	1431.516 796	0.000 156
64	1411.804 942	0.000 126	1431.658 262	0.000 292
65	1411.638 532	0.000 059		
66	1411.471 751	-0.000 184	1431.940 162	0.000 161
67	1411.305 060	-0.000 141		
68	1411.138 215	-0.000 056		
69	1410.971 037	-0.000 109		
70	1410.803 780	-0.000 043		
71	1410.636 403	0.000 100		
72	1410.468 637	0.000 052		
73	1410.300 814	0.000 144		

Tabelle D.24 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>P-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>R-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3	1432.027 186	0.000 703		
4	1431.870 455	-0.000 262		
5	1431.714 314	-0.000 346		
6	1431.558 437	0.000 126		
7	1431.401 791	0.000 120	1433.722 120	0.001 484
8	1431.245 118	0.000 378	1433.873 635	0.000 741
9	1431.087 473	-0.000 045	1434.025 719	0.000 861
10	1430.929 964	-0.000 040	1434.176 789	0.000 260
11			1434.327 780	-0.000 126
12	1430.613 715	-0.000 389	1434.478 850	-0.000 138
13	1430.455 458	-0.000 260	1434.629 497	-0.000 280
14	1430.296 903	-0.000 138	1434.780 167	-0.000 104
15	1430.137 922	-0.000 152	1434.930 435	-0.000 035
16	1429.978 751	-0.000 064	1435.080 030	-0.000 344
17	1429.819 326	0.000 060	1435.230 149	0.000 166
18			1435.379 698	0.000 402
19			1435.528 684	0.000 370
20	1429.339 328	0.000 454	1435.677 234	0.000 198
21	1429.178 433	0.000 270	1435.825 440	-0.000 021
22	1429.017 039	-0.000 121	1435.973 821	0.000 230
23			1436.121 195	-0.000 228
24	1428.694 570	0.000 286	1436.268 893	-0.000 066
25	1428.532 138	-0.000 272	1436.415 947	-0.000 250
26	1428.369 990	-0.000 255	1436.562 744	-0.000 394
27	1428.207 618	-0.000 172	1436.709 181	-0.000 600
28	1428.044 960	-0.000 084	1436.855 249	-0.000 878
29	1427.881 930	-0.000 078	1437.001 538	-0.000 636
30	1427.718 451	-0.000 231	1437.148 010	0.000 087
31	1427.554 601	-0.000 464	1437.293 395	0.000 021
32	1427.390 875	-0.000 283	1437.438 122	-0.000 403
33	1427.227 009	0.000 049	1437.583 240	-0.000 138
34	1427.062 454	-0.000 018	1437.727 925	-0.000 007
35	1426.897 398	-0.000 296	1437.872 013	-0.000 174
36	1426.732 536	-0.000 090	1438.016 057	-0.000 085
37	1426.567 272	0.000 005	1438.159 622	-0.000 176
38	1426.401 435	-0.000 184	1438.303 267	0.000 113
39	1426.235 687	0.000 006		
40	1426.069 149	-0.000 304	1438.588 932	-0.000 034
41	1425.902 775	-0.000 161	1438.731 382	-0.000 041
42	1425.736 048	-0.000 081	1438.873 354	-0.000 225
43	1425.568 951	-0.000 083	1439.015 358	-0.000 077
44	1425.401 601	-0.000 048		
45	1425.233 745	-0.000 230	1439.298 564	0.000 316
46	1425.065 980	-0.000 033	1439.439 528	0.000 324
47	1424.897 831	0.000 069	1439.579 725	-0.000 135
48	1424.729 160	-0.000 063	1439.720 379	0.000 162
49	1424.560 094	-0.000 303	1439.860 593	0.000 319
50	1424.391 254	-0.000 030	1440.000 301	0.000 270
51	1424.221 920	0.000 037	1440.139 541	0.000 052
52	1424.052 187	-0.000 009	1440.278 909	0.000 261

Fortsetzung Tabelle D.24				
53	1423.882 232	0.000 009	1440.417 817	0.000 309
54	1423.711 938	-0.000 026	1440.556 118	0.000 049
55	1423.541 383	-0.000 037		
56	1423.370 608	0.000 016	1440.832 543	0.000 245
57	1423.199 532	0.000 053		
58	1423.028 079	-0.000 005		
59	1422.856 588	0.000 183	1441.244 487	0.000 074
60	1422.684 626	0.000 181	1441.381 484	0.000 292
61	1422.512 440	0.000 236	1441.518 682	0.001 005
62	1422.340 182	0.000 500		
63	1422.167 032	0.000 151		
64	1421.993 865	0.000 064		
65	1421.821 130	0.000 687		
66	1421.646 829	0.000 019		
67	1421.473 048	0.000 148		
68	1421.298 758	0.000 041		
69	1421.124 442	0.000 182		
70	1420.949 524	-0.000 008		
71	1420.774 521	-0.000 012		
72	1420.599 257	-0.000 009		
73	1420.423 780	0.000 049		
74	1420.247 707	-0.000 223		
75	1420.071 681	-0.000 184		
76	1419.895 271	-0.000 266		
77	1419.718 675	-0.000 274		
78	1419.541 938	-0.000 163		
79	1419.364 748	-0.000 249		
80	1419.187 249	-0.000 390		
81	1419.009 536	-0.000 491		
82	1418.832 018	-0.000 148		
83	1418.653 836	-0.000 220		
84	1418.474 784	-0.000 917		
85	1418.296 882	-0.000 221		
86	1418.117 747	-0.000 517		
87	1417.938 962	-0.000 227		
88	1417.760 208	0.000 330		
89	1417.580 735	0.000 399		
90	1417.401 915	0.001 350		

Tabelle D.25 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4 + \nu_7)^{1f} - (\nu_7)^{1f}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7			1433.720 947	0.000 180
8			1433.873 635	0.000 488
9			1434.025 719	0.000 504
10			1434.176 789	-0.000 181
11			1434.327 780	-0.000 632

Fortsetzung Tabelle D.25

12			1434.478 850	-0.000 691
13			1434.629 497	-0.000 860
14			1434.780 167	-0.000 693
15			1434.930 435	-0.000 613
16			1435.080 030	-0.000 893
17			1435.230 149	-0.000 333
18			1435.379 698	-0.000 030
19	1429.489 569	0.000 440	1435.528 684	0.000 026
20	1429.328 345	0.000 278	1435.677 234	-0.000 039
21	1429.167 111	0.000 415	1435.825 440	-0.000 132
22	1429.005 416	0.000 400	1435.973 821	0.000 266
23	1428.843 353	0.000 327	1436.121 195	-0.000 027
24			1436.268 893	0.000 320
25	1428.518 625	0.000 505	1436.415 947	0.000 340
26	1428.355 359	0.000 156	1436.562 744	0.000 419
27	1428.192 413	0.000 437	1436.709 181	0.000 456
28	1428.028 627	0.000 186	1436.855 249	0.000 441
29	1427.864 671	0.000 075	1437.000 238	-0.000 335
30	1427.700 468	0.000 025	1437.146 242	0.000 221
31	1427.535 895	-0.000 086	1437.291 287	0.000 137
32	1427.371 200	-0.000 010	1437.435 648	-0.000 314
33	1427.206 268	0.000 138	1437.580 268	-0.000 188
34	1427.041 322	0.000 580		
35	1426.875 100	0.000 054	1437.868 963	0.000 474
36	1426.709 139	0.000 097	1438.011 915	-0.000 113
37	1426.542 683	-0.000 047	1438.155 461	0.000 212
38	1426.375 760	-0.000 350	1438.298 321	0.000 169
39	1426.209 167	-0.000 017	1438.440 170	-0.000 568
40	1426.041 824	-0.000 126	1438.582 725	-0.000 280
41	1425.874 418	0.000 008	1438.724 724	-0.000 231
42	1425.706 356	-0.000 208	1438.866 706	0.000 119
43	1425.538 157	-0.000 256	1439.007 933	0.000 030
44	1425.369 751	-0.000 206	1439.149 028	0.000 126
45	1425.201 048	-0.000 148	1439.290 407	0.000 822
46	1425.031 923	-0.000 209	1439.429 913	-0.000 039
47	1424.862 720	-0.000 045	1439.569 923	-0.000 081
48	1424.692 712	-0.000 383		
49	1424.522 851	-0.000 273	1439.848 988	-0.000 177
50	1424.352 370	-0.000 483	1439.987 755	-0.000 521
51	1424.182 212	-0.000 071	1440.126 501	-0.000 574
52	1424.011 152	-0.000 262	1440.265 777	0.000 214
53	1423.840 079	-0.000 169	1440.404 351	0.000 611
54	1423.668 690	-0.000 095		
55	1423.496 784	-0.000 245	1440.680 014	0.000 844
56	1423.324 981	0.000 002	1440.816 905	0.000 480
57	1423.152 575	-0.000 062	1440.953 370	-0.000 005
58	1422.980 014	0.000 009	1441.089 927	-0.000 094
59	1422.807 093	0.000 008	1441.226 126	-0.000 240
60	1422.633 859	-0.000 019	1441.362 575	0.000 164
61	1422.460 427	0.000 041	1441.497 976	-0.000 182
62	1422.286 534	-0.000 078	1441.633 468	-0.000 141
63	1422.112 765	0.000 207		
64	1421.938 510	0.000 285		
65	1421.763 936	0.000 319		
66	1421.588 879	0.000 144		
67	1421.413 722	0.000 139		
68	1421.238 281	0.000 117		
69	1421.062 498	0.000 018		

Fortsetzung Tabelle D.25		
70	1420.886 499	-0.000 036
71	1420.710 260	-0.000 071
72	1420.533 869	-0.000 004
73	1420.357 181	0.000 017
74	1420.180 157	-0.000 050
75	1420.002 810	-0.000 198
76	1419.825 430	-0.000 139
77	1419.647 962	0.000 066

Tabelle D.26 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4 + 2\nu_7)^{0e} - (2\nu_7)^{0e}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5			1453.273 348	-0.001 040
6			1453.427 213	-0.000 801
7			1453.580 997	-0.000 340
8			1453.734 260	-0.000 095
9			1453.886 917	-0.000 155
10			1454.039 246	-0.000 242
11			1454.191 668	0.000 064
12			1454.343 689	0.000 266
13			1454.495 036	0.000 091
14	1450.137 839	0.000 472	1454.646 397	0.000 225
15	1449.977 233	-0.000 082	1454.797 175	0.000 069
16	1449.817 321	0.000 355	1454.947 830	0.000 081
17	1449.656 232	-0.000 088	1455.098 426	0.000 325
18	1449.495 316	-0.000 063		
19	1449.334 494	0.000 348	1455.398 037	0.000 091
20	1449.172 843	0.000 223	1455.547 714	0.000 273
21	1449.010 839	0.000 034	1455.696 332	-0.000 322
22	1448.848 943	0.000 242	1455.845 850	0.000 263
23	1448.686 859	0.000 548	1455.994 625	0.000 383
24	1448.523 603	-0.000 033	1456.142 398	-0.000 223
25	1448.360 929	0.000 251	1456.291 093	0.000 368
26	1448.197 748	0.000 309	1456.438 619	0.000 063
27	1448.034 666	0.000 745	1456.585 591	-0.000 526
28	1447.870 304	0.000 180	1456.732 771	-0.000 639
29	1447.706 376	0.000 324	1456.880 101	-0.000 334
30	1447.542 080	0.000 375		
31	1447.377 376	0.000 291	1457.173 241	-0.000 449
32	1447.212 518	0.000 324	1457.319 449	-0.000 475
33			1457.465 088	-0.000 809
34	1446.881 697	0.000 092	1457.611 295	-0.000 315
35	1446.715 925	0.000 016		
36	1446.549 918	-0.000 030		
37	1446.384 037	0.000 314		

Fortsetzung Tabelle D.26

38				
39	1446.050 618	0.000 133		
40	1445.884 043	0.000 569		
41	1445.717 371	0.001 167		
42				
43				
44			1459.052 890	-0.001 815
45			1459.196 979	-0.000 646
46			1459.339 944	-0.000 349
47			1459.483 120	0.000 411
48				
49			1459.764 550*	-0.002 236
50	1444.197 886	-0.001 313	1459.907 216	-0.001 229
51	1444.027 622	-0.001 744	1460.049 113	-0.000 737
52	1443.858 339	-0.000 939	1460.190 698	-0.000 302
53	1443.688 339	-0.000 596	1460.331 760	-0.000 135
54	1443.517 731	-0.000 607	1460.472 526	-0.000 006
55	1443.347 188	-0.000 297	1460.613 115	0.000 203
56	1443.176 545	0.000 169	1460.754 029	0.000 998
57	1443.005 506	0.000 495	1460.892 881	-0.000 008
58	1442.833 687	0.000 298	1461.032 768	0.000 284
59			1461.172 361	0.000 548
60	1442.490 183	0.000 812	1461.311 555	0.000 681
61	1442.317 865	0.000 893	1461.450 544	0.000 880
62	1442.144 966	0.000 654	1461.589 245	0.001 063
63	1441.972 135	0.000 747	1461.727 809	0.001 387
64	1441.799 112	0.000 912	1461.866 080	0.001 697
65			1462.004 286*	0.002 227
66			1462.142 825*	0.003 378
67			1462.283 234*	0.006 691
68			1462.422 238*	0.008 897
69				
70			1462.683 645	-0.002 376
71			1462.820 482	-0.001 408
72			1462.956 321	-0.001 116
73			1463.092 130	-0.000 522
74			1463.227 036	-0.000 492
75			1463.362 257	0.000 203
76			1463.496 998	0.000 776
77			1463.631 844*	0.001 823
78			1463.767 202*	0.003 765
79				
80				
81				
82			1464.287 834*	-0.005 183
83			1464.421 231*	-0.003 082
84			1464.553 868	-0.001 267
85			1464.686 061	0.000 598
86			1464.816 435	0.001 160

Tabelle D.27 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4 + 2\nu_7)^{2e} - (2\nu_7)^{2e}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>P-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	<u>R-Zweig</u> $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5	1452.313 114	0.000 283		
6	1452.155 337	0.000 041		
7	1451.997 424	0.000 004		
8	1451.839 350	0.000 147	1454.483 232	0.000 631
9	1451.680 711	0.000 069	1454.635 168	0.000 178
10	1451.521 478	-0.000 258	1454.786 824	-0.000 197
11	1451.362 253	-0.000 230	1454.938 659	-0.000 032
12	1451.202 814	-0.000 067	1455.089 831	-0.000 165
13	1451.043 016	0.000 088	1455.240 736	-0.000 197
14			1455.391 637	0.000 140
15	1450.721 238	-0.000 716	1455.541 701	0.000 017
16	1450.560 967	0.000 039	1455.691 873	0.000 383
17	1450.399 663	0.000 126	1455.841 469	0.000 559
18	1450.237 873	0.000 094	1455.990 434	0.000 495
19	1450.075 347	-0.000 301	1456.138 759	0.000 188
20	1449.913 205	0.000 063	1456.286 256	-0.000 545
21	1449.750 458	0.000 203	1456.433 856	-0.000 768
22	1449.587 501	0.000 518	1456.581 952	-0.000 081
23	1449.422 437	-0.000 884	1456.728 959	-0.000 064
24	1449.259 058	-0.000 205	1456.875 516	-0.000 070
25	1449.094 736	-0.000 069	1457.021 519	-0.000 198
26	1448.929 847	-0.000 094	1457.167 296	-0.000 113
27	1448.764 651	-0.000 014	1457.312 446	-0.000 208
28	1448.598 928	-0.000 042	1457.457 115	-0.000 331
29	1448.433 170	0.000 318	1457.601 781	0.000 004
30	1448.265 535	-0.000 768	1457.745 628	-0.000 012
31	1448.099 335	0.000 018	1457.889 267	0.000 241
32	1447.932 133	0.000 246	1458.032 441	0.000 513
33	1447.764 025	0.000 020		
34	1447.596 263	0.000 599	1458.316 792	0.000 547
35				
36	1447.258 240	0.000 663		
37			1458.738 766	-0.000 110
38			1458.878 558	-0.000 133
39			1459.018 172	0.000 212
40				
41			1459.295 123	0.000 305
42			1459.432 911	0.000 525
43				
44			1459.705 246	-0.000 503
45			1459.841 270	-0.000 251
46			1459.976 611	-0.000 061
47			1460.110 967	-0.000 223
48			1460.244 934	-0.000 128
49			1460.378 083	-0.000 193
50			1460.510 873	0.000 054
51			1460.643 208	0.000 530
52			1460.775 303*	0.001 465
53			1460.907 826*	0.003 539

Tabelle D.28 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(2\nu_4 + 2\nu_7)^{2f} - (2\nu_7)^{2f}$ von NCCNO.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
1				
2				
3				
4				
5	1452.313 114	0.000 504		
6	1452.155 337	0.000 269		
7	1451.997 424	0.000 238		
8	1451.839 350	0.000 386		
9	1451.680 711	0.000 310	1454.635 168	0.000 312
10	1451.521 478	-0.000 019	1454.786 824	-0.000 110
11	1451.362 253	0.000 001	1454.938 659	-0.000 007
12	1451.202 814	0.000 148	1455.089 831	-0.000 222
13	1451.043 016	0.000 278	1455.240 736	-0.000 356
14	1450.882 673	0.000 205	1455.391 637	-0.000 148
15	1450.721 238	-0.000 617	1455.541 701	-0.000 428
16	1450.560 967	0.000 067	1455.691 873	-0.000 252
17	1450.399 663	0.000 062	1455.841 469	-0.000 302
18	1450.237 873	-0.000 086	1455.990 434	-0.000 632
19	1450.075 347	-0.000 625	1456.138 759	-0.001 251
20	1449.913 205	-0.000 435	1456.288 362	-0.000 240
21	1449.750 458	-0.000 504	1456.436 236	-0.000 604
22	1449.587 501	-0.000 438	1456.585 591	0.000 866
23	1449.424 570	0.000 001	1456.732 771	0.000 517
24	1449.261 527	0.000 675	1456.880 101	0.000 673
25	1449.096 793	0.000 006		
26	1448.932 758	0.000 384	1457.173 241	0.000 535
27	1448.767 909	0.000 297	1457.319 449	0.000 641
28	1448.602 854	0.000 353	1457.465 088	0.000 537
29	1448.437 217	0.000 177	1457.611 295	0.001 361
30	1448.271 257	0.000 028	1457.755 144	0.000 187
31	1448.105 025	-0.000 042	1457.899 647	0.000 028
32	1447.937 858	-0.000 696	1458.044 225	0.000 305
33	1447.771 161	-0.000 528	1458.187 350	-0.000 508
34	1447.604 424	-0.000 049	1458.331 097	-0.000 337
35			1458.474 630	-0.000 016
36			1458.616 542	-0.000 954
37	1447.100 814	0.000 103	1458.759 671	-0.000 311
38	1446.931 556	-0.000 530	1458.902 438	0.000 334
39	1446.762 808	-0.000 300	1459.043 499	-0.000 363
40	1446.593 229	-0.000 550	1459.185 293	0.000 036
41	1446.424 026	-0.000 071	1459.327 396	0.001 108
42	1446.254 388	0.000 324	1459.467 191	0.000 234
43			1459.608 180	0.000 918
44			1459.745 607*	-0.001 599
45			1459.885 775	-0.001 014
46			1460.025 434	-0.000 577
47			1460.164 477	-0.000 397
48			1460.303 096	-0.000 283
49			1460.441 243	-0.000 285
50			1460.579 115	-0.000 207
51			1460.716 672	-0.000 091
52	1444.535 201	0.000 615	1460.853 645	-0.000 209
53	1444.361 301	0.000 548	1460.990 298	-0.000 298

Fortsetzung Tabelle D.28

54	1444.186 878	0.000 294	1461.126 640	-0.000 352
55	1444.012 472	0.000 389	1461.262 801	-0.000 245
56	1443.837 580	0.000 328	1461.398 417	-0.000 343
57	1443.662 282	0.000 187	1461.533 836	-0.000 301
58			1461.669 122	-0.000 060
59			1461.804 307	0.000 409
60			1461.940 024*	0.001 734

Anhang E

EXPERIMENTELLE DATEN ZU KAPITEL 6

Alle experimentellen Daten zu Kapitel 6, zu den spektroskopischen Untersuchungen am Oxetan im spektralen Bereich um $3\,000\text{ cm}^{-1}$, sind auf der beigefügten *Compact Disc* unter Oxetan.a.zip abgespeichert. Dieses File wurde mit dem Programm WinZIP 5.6 für Windows/NT erstellt. Die verschiedenen Dateien sind in den Verzeichnissen FTIR/Zelle/Oxetan/ BG (Hintergrundspektren), Meas (Meßblöcke), Calib (Kalibration), Doc (Datendokumentation), Peakl (Peaklisten) und TFILE (Transmissionsfiles) abgespeichert. Die aufgenommenen FTIR-Spektren im OPUS-Format befinden sich in dem Verzeichnis FTIR/Zelle/Oxetan/TFILE bzw. FTIR/Jet/Oxetan/TFILE. Das Transmissionsspektrum der Messung, die mit der 3 m-Zelle durchgeführt wurde, trägt die Bezeichnung ZTJETAIS.1, wohingegen das der Messung an dem Oxetan-Molekularstrahl die Bezeichnung ZTJETALS.1 besitzt. In der Tabelle E.1 sind die Dateien der einzelnen Meßserien an Oxetan aufgeführt. In der Tabelle E.2 sind die Transmissionsfiles und Angaben über die Kalibration zusammengestellt. Die mit der Spektroskopiesoftware HILRAPSS99 erstellten Linienlisten im Bereich zwischen $2\,915$ und $2\,942\text{ cm}^{-1}$ tragen die Bezeichnungen oxetanjet1.txt bis oxetanjet3.txt und befinden sich in dem Verzeichnis HILRAPSS/Oxetan.

Die zur Anpassung der spektroskopischen Konstanten mit dem Programm Awat erstellte Eingabedatei v8+vrp.in und die dazugehörige Ausgabedatei v8+vrp.out befindet sich im Verzeichnis Dissertation/Oxetan.

Sämtliche aus den Molekularstrahlmessungen gewonnenen experimentellen Übergangswellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ des Rotations-Puckering-Schwingungs-Überganges $(\nu_8 + \nu_{rp}) - (GS)$ sind in der nun folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei immer auch deren Abweichungen von den berechneten Übergangswellenzahlen $(\tilde{\nu}_{\text{obs}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}})$ angegeben sind, wie sie sich aus den mit AWAT bestimmten spektroskopischen Konstanten in den Tabellen 6.14 und 6.19 ergeben. Ein Asterix hinter einer

Tabelle E.1 Die verschiedenen Meßblöcke der FTIR-Messungen an Oxetan.

Substanz	Meßbereich / cm^{-1}	Scans pro Block	Zahl der Blöcke	Auflösung / cm^{-1}	P /mbar	Dateiname	Messung
Oxetan	2 750 – 3 100	4	1	0.004	280	JETAI.3	Jet
Oxetan	2 750 – 3 100	4	1	0.004	250	JETAL.1	Jet
Oxetan	2 750 – 3 100	8	1	0.004	250	JETAL.2	Jet
Oxetan	2 750 – 3 100	4	1	0.004	250	JETAL.3	Jet
Oxetan	2 750 – 3 100	8	2	0.004	250	JETAL.4-5	Jet
Oxetan	2 750 – 3 100	6	1	0.004	250	JETAL.6	Jet
Oxetan	2 750 – 3 100	4	1	0.004	250	JETAL.7	Jet
Oxetan	2 750 – 3 100	4	1	0.004	250	JETAM.2	Jet
Oxetan	2 750 – 3 100	30	2	0.004	250	JETAI.1-2	Zelle

Tabelle E.2 Zusammenstellung der verschiedenen Transmissionsfiles von Oxetan.

Messung	Meßbereich $/\text{cm}^{-1}$	Scans	Single-Beam- Spektren	Transmissions- file	Kalib.	Kalib.- messung	BG- File
Oxetan- Jet	2 750 – 3 100	50	JETAI.3 JETAL.2-7 JETAM.2	ZTJETALS.1	OCS (extern)	ZTJETAN.1	JETALB.1
Oxetan- Zelle	2 750 – 3 100	60	JETAI.1-2	ZTJETAIS.1	OCS (extern)	ZTJETAN.1	JETAIB.1

Abweichung deutet an, daß der betreffende Übergang bei der Anpassung der Konstanten nicht berücksichtigt wurde.

Tabelle E.3 Ermittelte Rotations-Puckering-Vibrations-Übergänge von $(\nu_s + \nu_{rp}) - (GS)$ des Oxetan-Moleküls.

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J''	K''_a	K''_c	$\tilde{\nu}_{obs.}/\text{cm}^{-1}$	$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
$^Q P_{K_c}$ mit $\Delta K_a = -1$								
1	1	0	\leftarrow	2	2	0	2927.553 298	-0.000 240
2	2	0	\leftarrow	3	3	0	2926.758 450	0.000 019
3	3	0	\leftarrow	4	4	0	2925.962 433	0.000 713
4	4	0	\leftarrow	5	5	0	2925.162 843	-0.000 234
5	5	0	\leftarrow	6	6	0	2924.362 672	0.000 312
6	6	0	\leftarrow	7	7	0	2923.560 158	0.000 475
7	7	0	\leftarrow	8	8	0	2922.755 582	0.000 155
8	8	0	\leftarrow	9	9	0	2921.950 542	0.000 402
9	9	0	\leftarrow	10	10	0	2921.144 414	0.000 016
10	10	0	\leftarrow	11	11	0	2920.336 682	-0.002 001
11	11	0	\leftarrow	12	12	0	2919.529 467	-0.003 884
1	0	1	\leftarrow	2	1	1	2927.565 440	0.000 199
1	1	1	\leftarrow	2	2	1	2927.546 132	0.001 720
2	1	1	\leftarrow	3	2	1	2926.775 976	-0.000 518
2	2	1	\leftarrow	3	3	1	2926.745 031	-0.000 149
3	2	1	\leftarrow	4	3	1	2925.987 294	0.000 164
3	3	1	\leftarrow	4	4	1	2925.945 755	0.000 373
4	3	1	\leftarrow	5	4	1	2925.196 721	-0.000 304
4	4	1	\leftarrow	5	5	1	2925.144 671	-0.000 266
5	4	1	\leftarrow	6	5	1	2924.406 390	0.000 399
5	5	1	\leftarrow	6	6	1	2924.344 195	0.000 327
6	5	1	\leftarrow	7	6	1	2923.614 206	0.000 375
6	6	1	\leftarrow	7	7	1	2923.541 286	-0.000 879
7	7	1	\leftarrow	8	8	1	2922.741 495	0.001 600
7	6	1	\leftarrow	8	7	1	2922.820 468	0.000 183
8	8	1	\leftarrow	9	9	1	2921.937 966	0.000 810
8	7	1	\leftarrow	9	8	1	2922.023 956	-0.001 156
9	9	1	\leftarrow	10	10	1	2921.134 130	0.000 061
9	8	1	\leftarrow	10	9	1	2921.228 118	0.000 046
10	10	1	\leftarrow	11	11	1	2920.329 603	-0.001 209
10	9	1	\leftarrow	11	10	1	2920.430 927	0.001 935
11	10	1	\leftarrow	12	11	1	2919.628 148	0.000 312
11	11	1	\leftarrow	12	12	1	2919.529 477	0.001 909
12	11	1	\leftarrow	13	12	1	2918.824 964	0.000 200
12	12	1	\leftarrow	13	13	1	2918.723 213	-0.001 289
13	12	1	\leftarrow	14	13	1	2918.021 794	0.001 595
2	0	2	\leftarrow	3	1	2	2926.764 607	-0.000 859
2	1	2	\leftarrow	3	2	2	2926.764 607	0.001 022
3	1	2	\leftarrow	4	2	2	2925.974 437	0.000 481
3	2	2	\leftarrow	4	3	2	2925.969 564	0.000 290
4	2	2	\leftarrow	5	3	2	2925.184 738	0.001 097
4	3	2	\leftarrow	5	4	2	2925.175 190	0.000 753
5	3	2	\leftarrow	6	4	2	2924.394 306	-0.000 329
5	4	2	\leftarrow	6	5	2	2924.379 251	0.000 245
6	4	2	\leftarrow	7	5	2	2923.605 692	-0.001 093
6	5	2	\leftarrow	7	6	2	2923.583 677	0.000 740
7	5	2	\leftarrow	8	6	2	2922.820 468	0.000 744
7	6	2	\leftarrow	8	7	2	2922.786 896	0.000 728

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung Tabelle E.3								
8	6	2	←	9	7	2	2922.032 915	0.000 059
8	7	2	←	9	8	2	2921.988 095	-0.000 590
9	7	2	←	10	8	2	2921.245 095	-0.000 508
9	8	2	←	10	9	2	2921.191 374	0.000 907
10	8	2	←	11	9	2	2920.456 657	-0.000 807
10	9	2	←	11	10	2	2920.391 497	-0.000 068
11	9	2	←	12	10	2	2919.668 655	0.000 588
3	0	3	←	4	1	3	2925.974 437	-0.000 277
3	1	3	←	4	2	3	2925.974 437	-0.000 197
4	1	3	←	5	2	3	2925.180 654	-0.000 702
4	2	3	←	5	3	3	2925.180 654	-0.000 420
5	2	3	←	6	3	3	2924.386 941	-0.001 312
5	3	3	←	6	4	3	2924.386 941	-0.000 562
6	3	3	←	7	4	3	2923.594 825	-0.000 762
6	4	3	←	7	5	3	2923.594 825	0.000 917
7	4	3	←	8	5	3	2922.805 269	0.001 710
7	5	3	←	8	6	3	2922.800 819	0.000 580
8	5	3	←	9	6	3	2922.011 599	-0.000 819
8	6	3	←	9	7	3	2922.007 040	0.000 600
9	6	3	←	10	7	3	2921.222 653	0.000 263
9	7	3	←	10	8	3	2921.213 067	0.000 603
10	7	3	←	11	8	3	2920.433 815	0.000 130
10	8	3	←	11	9	3	2920.420 194	0.002 004
11	8	3	←	12	9	3	2919.648 980*	0.002 668
11	9	3	←	12	10	3	2919.623 574	0.000 010
12	9	3	←	13	10	3	2918.860 650	0.000 494
12	10	3	←	13	11	3	2918.829 238	0.000 726
13	10	3	←	14	11	3	2918.074 421	-0.000 414
13	11	3	←	14	12	3	2918.031 752	-0.001 195
4	0	4	←	5	1	4	2925.184 738	-0.001 584
4	1	4	←	5	2	4	2925.184 738	-0.001 581
5	1	4	←	6	2	4	2924.391 184	-0.001 393
5	2	4	←	6	2	4	2924.391 184	-0.001 395
6	2	4	←	7	3	4	2923.599 410	0.000 531
6	3	4	←	7	4	4	2923.599 410	0.000 569
7	3	4	←	8	4	4	2922.805 269	-0.000 031
7	4	4	←	8	5	4	2922.805 269	0.000 075
8	4	4	←	9	5	4	2922.011 599	-0.000 303
8	5	4	←	9	6	4	2922.011 599	-0.000 049
9	5	4	←	10	6	4	2921.217 931	-0.000 850
9	6	4	←	10	7	4	2921.217 931	-0.000 302
10	6	4	←	11	7	4	2920.424 493	-0.001 583
10	7	4	←	11	8	4	2920.424 493	-0.000 499
11	7	4	←	12	8	4	2919.635 280	0.001 361
11	8	4	←	12	9	4	2919.632 059	0.000 133
12	8	4	←	13	9	4	2918.841 185	-0.001 302
12	9	4	←	13	10	4	2918.837 915	-0.001 086
13	9	4	←	14	10	4	2918.053 929	0.001 982
13	10	4	←	14	11	4	2918.049 472*	0.003 292
5	0	5	←	6	1	5	2924.399 119	-0.000 279
5	1	5	←	6	2	5	2924.399 119	-0.000 279
6	1	5	←	7	2	5	2923.605 692	0.000 233
6	2	5	←	7	3	5	2923.605 692	0.000 233

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung Tabelle E.3								
7	2	5	←	8	3	5	2922.812 052	0.000 509
7	3	5	←	8	4	5	2922.812 052	0.000 511
8	3	5	←	9	4	5	2922.020 448*	0.002 75
8	4	5	←	9	5	5	2922.020 448*	0.002 755
9	4	5	←	10	5	5	2921.225 155	0.001 197
9	5	5	←	10	6	5	2921.225 155	0.001 211
10	5	5	←	11	6	5	2920.430 927	0.000 537
10	6	5	←	11	7	5	2920.430 927	0.000 572
11	6	5	←	12	7	5	2919.635 280	-0.001 768
11	7	5	←	12	8	5	2919.635 280	-0.001 688
12	7	5	←	13	8	5	2918.841 185*	-0.002 843
12	8	5	←	13	9	5	2918.841 185*	-0.002 673
13	8	5	←	14	9	5	2918.049 472	-0.001 893
13	9	5	←	14	10	5	2918.049 472	-0.001 556
6	0	6	←	7	1	6	2923.614 206	0.000 313
6	1	6	←	7	2	6	2923.614 206	0.000 313
7	1	6	←	8	2	6	2922.820 468	0.000 618
7	2	6	←	8	3	6	2922.820 468	0.000 618
8	2	6	←	9	3	6	2922.027 392	0.001 575
8	3	6	←	9	4	6	2922.027 392	0.001 575
9	3	6	←	10	4	6	2921.231 185	-0.000 685
9	4	6	←	10	5	6	2921.231 185	-0.000 684
8	1	7	←	9	2	7	2922.032 915*	-0.002 799
8	2	7	←	9	3	7	2922.032 915*	-0.002 799

Q-Zweig Übergänge

 $^Q Q_{K_c}$ mit $\Delta K_a = \pm 1$

1	0	1	←	1	1	1	2929.130 004	-0.000 854
1	1	1	←	1	0	1	2929.151 652	0.000 073
2	1	1	←	2	2	1	2929.111 046	0.001 432
2	2	1	←	2	1	1	2929.171 191	-0.000 593
3	2	1	←	3	3	1	2929.075 463	-0.002 297
5	4	1	←	5	5	1	2928.985 519*	0.003 000
6	6	1	←	6	5	1	2929.354 576	0.001 606
7	6	1	←	7	7	1	2928.848 815	0.001 968
7	7	1	←	7	6	1	2929.424 472	0.002 017
8	8	1	←	8	7	1	2929.499 113	-0.001 562
10	9	1	←	10	10	1	2928.580 109	0.000 736
2	0	2	←	2	1	2	2929.143 831	0.001 144
2	1	2	←	2	0	2	2929.143 831	0.000 207
3	1	2	←	3	2	2	2929.140 810	0.000 749
3	2	2	←	3	1	2	2929.143 831	-0.000 900
4	2	2	←	4	3	2	2929.132 810	-0.001 628
4	3	2	←	4	2	2	2929.147 795	-0.000 571
5	3	2	←	5	4	2	2929.125 409	0.001 286
5	4	2	←	5	3	2	2929.156 054	-0.000 195
6	4	2	←	6	5	2	2929.105 776	-0.001 468
6	5	2	←	6	4	2	2929.171 191	0.000 915
7	5	2	←	7	6	2	2929.081 363	-0.000 642
8	6	2	←	8	7	2	2929.045 107	-0.001 835
10	9	2	←	10	8	2	2929.318 837	0.000 398
3	0	3	←	3	1	3	2929.147 795	0.001 335
3	1	3	←	3	0	3	2929.147 795	0.001 309
4	1	3	←	4	2	3	2929.143 831	-0.001 566

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung Tabelle E.3								
4	2	3	←	4	1	3	2929.143 831	-0.001 751
5	2	3	←	5	3	3	2929.143 831	-0.000 088
5	3	3	←	5	2	3	2929.143 831	-0.000 826
6	3	3	←	6	4	3	2929.143 831	0.002 049
6	4	3	←	6	3	3	2929.143 831	-0.000 159
7	4	3	←	7	5	3	2929.137 436	-0.001 116
7	5	3	←	7	4	3	2929.143 831	-0.000 214
8	5	3	←	8	6	3	2929.132 810	-0.000 742
8	6	3	←	8	5	3	2929.143 831	-0.001 708
9	6	3	←	9	7	3	2929.125 409	-0.000 392
9	7	3	←	9	6	3	2929.147 795	-0.001 688
10	7	3	←	10	8	3	2929.115 369	0.001 369
10	8	3	←	10	7	3	2929.156 054	-0.001 149
11	8	3	←	11	9	3	2929.096 331	-0.000 226
11	9	3	←	11	8	3	2929.171 191	0.000 882
4	1	4	←	4	0	4	2929.151 652	0.000 478
4	0	4	←	4	1	4	2929.151 652	0.000 479
5	2	4	←	5	1	4	2929.151 652	0.001 654
5	1	4	←	5	2	4	2929.151 652	0.001 660
6	3	4	←	6	2	4	2929.147 795	-0.000 840
6	2	4	←	6	3	4	2929.147 795	-0.000 813
7	4	4	←	7	3	4	2929.147 795	0.000 673
7	3	4	←	7	4	4	2929.147 795	0.000 774
8	5	4	←	8	4	4	2929.143 831	-0.001 689
8	4	4	←	8	5	4	2929.143 831	-0.001 384
9	6	4	←	9	5	4	2929.143 831	-0.000 096
9	5	4	←	9	6	4	2929.143 831	0.000 694
10	7	4	←	10	6	4	2929.143 831	0.001 326
10	6	4	←	10	7	4	2929.140 810	0.000 141
11	8	4	←	11	7	4	2929.140 810	-0.000 701
11	7	4	←	11	8	4	2929.137 436	-0.000 164
12	9	4	←	12	8	4	2929.140 810	-0.000 528
12	8	4	←	12	9	4	2929.132 810	-0.000 768
13	10	4	←	13	9	4	2929.143 831	0.001 274
13	9	4	←	13	10	4	2929.130 004	0.001 940
14	11	4	←	14	10	4	2929.147 795	0.001 821
14	10	4	←	14	11	4	2929.119 270	-0.001 006
15	12	4	←	15	11	4	2929.151 652	-0.001 011
15	11	4	←	15	12	4	2929.111 046	0.001 895
16	13	4	←	16	12	4	2929.164 983	0.000 991
5	1	5	←	5	0	5	2929.156 054	-0.001 205
5	0	5	←	5	1	5	2929.156 054	-0.001 205
6	2	5	←	6	1	5	2929.156 054	0.000 132
6	1	5	←	6	2	5	2929.156 054	0.000 132
7	3	5	←	7	2	5	2929.156 054	0.001 637
7	2	5	←	7	3	5	2929.156 054	0.001 638
8	4	5	←	8	3	5	2929.151 652	-0.001 117
8	3	5	←	8	4	5	2929.151 652	-0.001 113
9	5	5	←	9	4	5	2929.151 652	0.000 648
9	4	5	←	9	5	5	2929.151 652	0.000 661
10	6	5	←	10	5	5	2929.147 795	-0.001 360
10	5	5	←	10	6	5	2929.147 795	-0.001 321
11	7	5	←	11	6	5	2929.147 795	0.000 535

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung Tabelle E.3							
11	6	5	←	11	7	5	2929.147 795 0.000 639
12	8	5	←	12	7	5	2929.143 831 -0.001 540
12	7	5	←	12	8	5	2929.143 831 -0.001 288
13	9	5	←	13	8	5	2929.143 831 0.000 276
13	8	5	←	13	9	5	2929.143 831 0.000 842
14	10	5	←	14	9	5	2929.140 810 -0.001 101
14	9	5	←	14	10	5	2929.140 810 0.000 088
15	11	5	←	15	10	5	2929.140 810 0.000 224
15	10	5	←	15	11	5	2929.137 436 -0.000 783
16	11	5	←	16	12	5	2929.137 436 0.002 128
16	12	5	←	16	11	5	2929.140 810 0.001 017
17	12	5	←	17	13	5	2929.132 810 0.001 106
17	13	5	←	17	12	5	2929.140 810 0.000 960
18	13	5	←	18	14	5	2929.125 409 -0.001 565
18	14	5	←	18	13	5	2929.140 896 -0.000 312
19	14	5	←	19	15	5	2929.121 688 0.001 204
19	15	5	←	19	14	5	2929.143 831 -0.000 672
20	15	5	←	20	16	5	2929.111 046 -0.000 310
20	16	5	←	20	15	5	2929.151 652 0.001 054
21	16	5	←	21	17	5	2929.096 331 -0.002 084
21	17	5	←	21	16	5	2929.160 832 0.000 210
6	1	6	←	6	0	6	2929.164 983 0.000 253
6	0	6	←	6	1	6	2929.164 983 0.000 253
7	2	6	←	7	1	6	2929.164 983 0.001 705
7	1	6	←	7	2	6	2929.164 983 0.001 705
8	3	6	←	8	2	6	2929.160 832 -0.000 859
8	2	6	←	8	3	6	2929.160 832 -0.000 859
9	4	6	←	9	3	6	2929.160 832 0.000 838
9	3	6	←	9	4	6	2929.160 832 0.000 838
10	5	6	←	10	4	6	2929.156 054 -0.002 165
10	4	6	←	10	5	6	2929.156 054 -0.002 164
11	6	6	←	11	5	6	2929.156 054 -0.000 341
11	5	6	←	11	6	6	2929.156 054 -0.000 339
12	7	6	←	12	6	6	2929.156 054 0.001 499
12	6	6	←	12	7	6	2929.156 054 0.001 504
13	8	6	←	13	7	6	2929.151 652 -0.001 082
13	7	6	←	13	8	6	2929.151 652 -0.001 069
14	9	6	←	14	8	6	2929.151 652 0.000 683
14	8	6	←	14	9	6	2929.151 652 0.000 715
15	10	6	←	15	9	6	2929.147 795 -0.001 504
15	9	6	←	15	10	6	2929.147 795 -0.001 428
16	10	6	←	16	11	6	2929.147 795 0.000 194
16	11	6	←	16	10	6	2929.147 795 0.000 028
17	11	6	←	17	12	6	2929.147 795 0.001 716
17	12	6	←	17	11	6	2929.147 795 0.001 370
18	12	6	←	18	13	6	2929.143 831 -0.000 817
18	13	6	←	18	12	6	2929.143 831 -0.001 508
19	13	6	←	19	14	6	2929.143 831 0.000 560
19	14	6	←	19	13	6	2929.143 831 -0.000 764
20	14	6	←	20	15	6	2929.140 810 -0.001 057
20	15	6	←	20	14	6	2929.143 831 -0.000 482
21	15	6	←	21	16	6	2929.140 810 0.000 517
21	16	6	←	21	15	6	2929.143 831 -0.000 832

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung Tabelle E.3							
22	16	6	←	22	17	6	2929.137 436
22	17	6	←	22	16	6	2929.147 795
7	0	7	←	7	1	7	2929.171 191
7	1	7	←	7	0	7	2929.171 191
8	1	7	←	8	2	7	2929.171 191
8	2	7	←	8	1	7	2929.171 191
9	2	7	←	9	3	7	2929.171 191
9	3	7	←	9	2	7	2929.171 191
10	3	7	←	10	4	7	2929.171 191
10	4	7	←	10	3	7	2929.171 191
11	4	7	←	11	5	7	2929.164 983
11	5	7	←	11	4	7	2929.164 983
12	6	7	←	12	6	7	2929.164 983
12	6	7	←	12	5	7	2929.164 983
13	6	7	←	13	7	7	2929.164 983
13	7	7	←	13	6	7	2929.164 983
14	7	7	←	14	8	7	2929.160 832
14	8	7	←	14	7	7	2929.160 832
15	8	7	←	15	9	7	2929.160 832
15	9	7	←	15	8	7	2929.160 832
16	9	7	←	16	10	7	2929.160 832
16	10	7	←	16	9	7	2929.160 832

R-Zweig Übergänge

 $^Q R_{K_c}$ mit $\Delta K_a = +1$

3	3	0	←	2	2	0	2931.520 985
4	4	0	←	3	3	0	2932.315 697
5	5	0	←	4	4	0	2933.112 914
6	6	0	←	5	5	0	2933.910 577
7	7	0	←	6	6	0	2934.710 022
8	8	0	←	7	7	0	2935.510 923
9	9	0	←	8	8	0	2936.312 559
10	10	0	←	9	9	0	2937.115 083
11	11	0	←	10	10	0	2937.916 412
12	12	0	←	11	11	0	2938.719 639
13	13	0	←	12	12	0	2939.527 709
3	2	1	←	2	1	1	2931.504 618
3	3	1	←	2	2	1	2931.535 496
4	3	1	←	3	2	1	2932.291 402
4	4	1	←	3	3	1	2932.333 277
5	4	1	←	4	3	1	2933.080 216
5	5	1	←	4	4	1	2933.131 656
6	5	1	←	5	4	1	2933.868 928
6	6	1	←	5	5	1	2933.928 920
7	6	1	←	6	5	1	2934.658 073
7	7	1	←	6	6	1	2934.729 429
8	7	1	←	7	6	1	2935.447 921
8	8	1	←	7	7	1	2935.527 641
9	8	1	←	8	7	1	2936.239 255
9	9	1	←	8	8	1	2936.326 667
10	9	1	←	9	8	1	2937.031 709
10	10	1	←	9	9	1	2937.125 377
11	10	1	←	10	9	1	2937.827 272
12	11	1	←	11	10	1	2938.624 620

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung Tabelle E.3								
3	1	2	←	2	0	2	2931.520 985	0.000 865
3	2	2	←	2	1	2	2931.520 985	-0.000 988
4	2	2	←	3	1	2	2932.309 987	0.000 082
4	3	2	←	3	2	2	2932.315 697	0.001 206
5	3	2	←	4	2	2	2933.099 069	0.001 008
5	4	2	←	4	3	2	2933.107 283	0.000 226
6	4	2	←	5	3	2	2933.884 425	-0.000 073
6	5	2	←	5	4	2	2933.900 588	0.000 803
7	5	2	←	6	4	2	2934.669 392	0.000 037
7	6	2	←	6	5	2	2934.691 906	-0.000 829
8	6	2	←	7	5	2	2935.452 282	-0.000 767
8	7	2	←	7	6	2	2935.486 277	0.000 263
9	7	2	←	8	6	2	2936.235 937	-0.000 200
9	8	2	←	8	7	2	2936.281 355	0.001 637
10	8	2	←	9	7	2	2937.018 458	-0.000 722
10	9	2	←	9	8	2	2937.074 898	0.000 953
11	9	2	←	10	8	2	2937.801 044	-0.001 642
11	10	2	←	10	9	2	2937.870 033	0.001 245
12	10	2	←	11	9	2	2938.585 466	-0.001 627
4	1	3	←	3	0	3	2932.315 697	-0.001 573
4	2	3	←	3	1	3	2932.315 697	-0.001 651
5	2	3	←	4	1	3	2933.107 283	-0.001 144
5	3	3	←	4	2	3	2933.107 283	-0.001 415
6	3	3	←	5	2	3	2933.900 588	0.001 641
6	4	3	←	5	3	3	2933.900 588	0.000 922
7	5	3	←	6	4	3	2934.691 906	0.001 647
8	5	3	←	7	4	3	2935.478 321	0.000 953
8	6	3	←	7	5	3	2935.481 041	0.000 498
9	6	3	←	8	5	3	2936.265 569	0.000 658
9	7	3	←	8	6	3	2936.271 285	0.000 648
10	7	3	←	9	6	3	2937.050 602	-0.000 427
10	8	3	←	9	7	3	2937.058 543	-0.002 072
11	8	3	←	10	7	3	2937.839 262*	0.003 692
11	9	3	←	10	8	3	2937.849 313	-0.001 321
12	9	3	←	11	8	3	2938.619 368	0.000 910
12	10	3	←	11	9	3	2938.641 541	0.000 714
13	10	3	←	12	9	3	2939.399 028	-0.000 736
13	11	3	←	12	10	3	2939.429 333	-0.002 012
14	11	3	←	13	10	3	2940.178 498	-0.001 316
14	12	3	←	13	11	3	2940.220 836	-0.001 515
15	12	3	←	14	11	3	2940.958 223	-0.000 884
15	13	3	←	14	12	3	2941.010 813*	-0.003 165
5	1	4	←	4	0	4	2933.112 914	-0.001 942
5	2	4	←	4	1	4	2933.112 914	-0.001 945
6	2	4	←	5	1	4	2933.906 373	0.000 332
6	2	4	←	5	2	4	2933.906 373	0.000 335
7	3	4	←	6	2	4	2934.696 207	-0.000 619
7	4	4	←	6	3	4	2934.696 207	-0.000 654
8	4	4	←	7	3	4	2935.486 277	-0.000 887
8	5	4	←	7	4	4	2935.486 277	-0.000 983
9	5	4	←	8	4	4	2936.276 642	-0.000 377
9	6	4	←	8	5	4	2936.276 642	-0.000 608
10	6	4	←	9	5	4	2937.066 173	-0.000 189

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung Tabelle E.3								
10	7	4	←	9	6	4	2937.066 173	-0.000 688
11	7	4	←	10	6	4	2937.854 348	-0.000 775
11	8	4	←	10	7	4	2937.854 348	-0.001 767
12	8	4	←	11	7	4	2938.641 541	-0.001 632
12	9	4	←	11	8	4	2938.641 541*	-0.003 478
13	9	4	←	12	8	4	2939.429 333	-0.001 078
13	10	4	←	12	9	4	2939.437 346*	0.003 677
14	10	4	←	13	9	4	2940.217 037	0.000 373
14	11	4	←	13	10	4	2940.220 836	-0.001 274
15	11	4	←	14	10	4	2941.005 490*	0.003 794
15	12	4	←	14	11	4	2941.010 813	0.000 371
6	1	5	←	5	0	5	2933.914 188	0.000 384
6	2	5	←	5	1	5	2933.914 188	0.000 384
7	2	5	←	6	1	5	2934.706 272	0.001 392
7	3	5	←	6	2	5	2934.706 272	0.001 392
8	3	5	←	7	2	5	2935.499 097*	0.003 446
8	4	5	←	7	3	5	2935.499 097*	0.003 445
9	4	5	←	8	3	5	2936.289 320*	0.003 244
9	5	5	←	8	4	5	2936.289 320*	0.003 240
10	5	5	←	9	4	5	2937.074 898	-0.001 297
10	6	5	←	9	5	5	2937.074 898	-0.001 309
11	6	5	←	10	5	5	2937.866 737	0.000 762
11	7	5	←	10	6	5	2937.866 737	0.000 733
12	7	5	←	11	6	5	2938.655 397	-0.000 114
12	8	5	←	11	7	5	2938.655 397	-0.000 182
13	8	5	←	12	7	5	2939.447 214	0.002 702
13	9	5	←	12	8	5	2939.447 214	0.002 559
14	9	5	←	13	8	5	2940.234 552	0.001 303
14	10	5	←	13	9	5	2940.234 552	0.001 017
15	10	5	←	14	9	5	2941.022 960	0.001 372
15	11	5	←	14	10	5	2941.022 960	0.000 827
8	2	6	←	7	1	6	2935.506 436	0.001 297
8	3	6	←	7	2	6	2935.506 436	0.001 297
9	3	6	←	8	2	6	2936.295 745	-0.000 134
9	4	6	←	8	3	6	2936.295 745	-0.000 134
10	4	6	←	9	3	6	2937.083 635*	-0.002 758
10	5	6	←	9	4	6	2937.083 695*	-0.002 758

Anhang F

EXPERIMENTELLE DATEN ZU KAPITEL 7

Alle experimentellen Daten zu Kapitel 7, den spektroskopischen Untersuchungen an OC₅O zwischen 2 000 und 2 500 cm⁻¹, sind auf der beigefügten *Compact Disc* unter C5O2.a.zip abgespeichert. Dieses File wurde ebenfalls mit dem Programm WinZIP 5.6 für Windows/NT erstellt. Die verschiedenen Dateien sind in den Verzeichnissen FTIR/Zelle/C5O2/ BG (Hintergrundspektren), Meas (Meßblöcke), Calib (Kalibration), Doc (Datendokumentation), Peakl (Peaklisten) und TFILE (Transmissionsfiles) abgespeichert. Die aufgenommenen FTIR-Spektren im OPUS-Format befinden sich in dem Verzeichnis FTIR/Zelle/C5O2/TFILE bzw. FTIR/Jet/C5O2/TFILE. Die Transmissionspektren der Messungen, die mit der 3 m-Zelle durchgeführt wurden, tragen die Bezeichnung ZTC5O2D1.1 bzw. ZTC5O2D2.1, das der Messung an dem OC₅O-Molekularstrahl die Bezeichnung ZTJETWZ1.1. Zusätzlich befindet sich in dem Verzeichnis FTIR/Zelle/C5O2 ein Transmissionsfile mit der Bezeichnung ZTC5O2D1D2.1, das durch Verwendung des Spektrums ZTC5O2D2.1 als Background erhalten wurde. In der Tabelle F.1 sind die Dateien der einzelnen Meßserien an OC₅O aufgeführt. In der Tabelle F.2 sind die Transmissionsfiles und Angaben über die Kalibration zusammengestellt.

Im Verzeichnis Dissertation/C5O2 befinden sich die für jeden Zustand erstellten Eingabefiles zur Bestimmung der spektroskopischen Konstanten. Diese wurden mit dem Programm linc96 berechnet. Es handelt sich um die Files v4v5jetrt.lin und v4v5rt.lin. Die dazugehörigen Ausgabefiles tragen die Endung lot.

Sämtliche experimentellen Übergangswellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ sind in den nun folgenden Tabellen zusammengestellt, wobei immer auch deren Abweichungen von den berechneten Übergangswellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{obs}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}}$) angegeben sind, wie sie sich aus den mit linc96 bestimmten spektroskopischen Konstanten der Tabelle 7.5 ergeben. Ein (J) kennzeichnet eine Linienposition, die dem Spektrum des OC₅O-Molekularstrahls entnommen wurde. Ein Asterix hinter einer Abweichung deutet an, daß der betreffende Übergang bei der Anpassung der Konstanten nicht berücksichtigt wurde.

Tabelle F.1 Die verschiedenen Meßblöcke der FTIR-Messungen an OC₅O.

Substanz	Meßbereich /cm ⁻¹	Scans pro Block	Zahl der Blöcke	Auflösung /cm ⁻¹	<i>P</i> /mbar	Dateiname	Messung
C5O2+Ar	1 859 – 2 759	4	6	0.008	110	JETW1.2-7	Jet
C5O2+Ar	1 859 – 2 759	4	1	0.008	150	JETZ1.5	Jet
C5O2+Ar	1 859 – 2 759	4	1	0.008	150	JETZ1.10	Jet
C5O2+Ar	1 859 – 2 759	8	2	0.008	150	JETZ1.11-12	Jet
C5O2+Ar	1 859 – 2 759	4	3	0.008	150	JETZ1.13-15	Jet
C5O2	1 859 – 2 759	10	10	0.002 1	0.18	C5O2D1.1-10	Zelle
C5O2	1 859 – 2 759	10	10	0.002 1	0.18	C5O2D1.11-20	Zelle

Tabelle F.2 Zusammenstellung der verschiedenen Transmissionsfiles von OC₅O.

Messung	Meßbereich /cm ⁻¹	Scans	Single-Beam- Spektren	Transmissions- file	Kalib.	Kalib.- messung	BG- File
C5O2- Jet	1 950 – 2 750	60	JETW1.2-7 JETZ1.5 JETZ1.10-15	ZTJETWZ1.1	CO (extern)	ZTJETV11.1	JETWB.1
C5O2- Zelle	1 950 – 2 750	100	C5O2D1.1-10	ZTC5O2D1.1	CO (extern)	ZTC5O2E1.1	C5O2AB.1
C5O2- Zelle	1 950 – 2 750	100	C5O2D1.1-20	ZTC5O2D2.1	CO (extern)	ZTC5O2E1.1	C5O2AB.1

Tabelle F.3 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_4) - (GS)$, entnommen dem Spektrum des OC₅O-Molekularstrahls .

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0			2242.180 863	-0.001 169
2	2242.022 004	-0.000 476	2242.288 237	0.000 172
4	2241.915 544	-0.000 233	2242.395 002	0.000 960
6	2241.809 166	0.000 147	2242.501 047	0.000 770
8	2241.702 900	0.000 379	2242.608 006	0.000 890
10	2241.596 911	0.000 282	2242.715 242	0.000 401
12	2241.491 281	-0.000 344	2242.822 893	-0.000 675
14	2241.386 289	-0.001 336	2242.932 095	-0.001 071
16	2241.282 820	-0.001 681	2243.044 509	0.001 286
18	2241.183 948	0.002 108	2243.153 379	0.000 289
20	2241.093 025*	0.014 030	2243.261 750	-0.000 296
22			2243.368 903	-0.000 708
24			2243.476 388	0.000 306
26			2243.583 319	0.000 000
28			2243.691 275*	-0.004 579
30			2243.799 424*	-0.022 957
32			2243.854 122*	-0.123 578
34			2243.909 014*	-0.276 167
36			2244.018 105*	-0.461 738

Tabelle F.4 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_4) - (GS)$, entnommen dem Spektrum das mit OC₅O in der 3 m Zelle erhalten wurde.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0			2242.180 863(J)	-0.002 858
2	2242.022 004(J)	-0.002 413	2242.288 237(J)	-0.001 646
4	2241.915 544(J)	-0.002 630	2242.395 002(J)	-0.001 005
6	2241.809 166(J)	-0.002 730	2242.501 047(J)	-0.001 039
8	2241.702 900(J)	-0.002 677	2242.608 006(J)	-0.000 104
10	2241.596 911(J)	-0.002 298	2242.715 242(J)	0.001 176
12	2241.491 281(J)	-0.001 498	2242.822 893(J)	0.002 955
14	2241.386 289(J)	0.000 014	2242.932 095(J)	0.006 387
16	2241.282 820(J)	0.003 142	2243.044 509*(J)	0.013 154
18	2241.183 948*(J)	0.010 978	2243.153 379*(J)	0.016 523
20			2243.261 750*(J)	0.019 564
22			2243.368 903*(J)	0.021 586
24			2243.476 388*(J)	0.024 169
26			2243.583 319*(J)	0.026 456
28			2243.691 275*(J)	0.030 061
30			2243.799 424*(J)	0.034 185
32			2243.854 122*(J)	-0.014 781
34			2243.909 014*(J)	-0.063 157
36			2244.018 105*(J)	-0.056 902
38				
40	2239.960 960*	-0.023 313	2244.277 140	-0.002 093
42	2239.859 485*	-0.014 548	2244.381 800	0.001 250
44	2239.755 212*	-0.008 070	2244.481 918	0.000 629
46	2239.649 639*	-0.002 346	2244.583 338	0.001 923
48	2239.541 267*	0.001 159	2244.683 262	0.002 369

Fortsetzung Tabelle F.4

50	2239.428 908*	0.001 289	2244.781 746	0.002 056
52	2239.317 324*	0.002 838	2244.879 288	0.001 513
54	2239.204 411	0.003 732	2244.976 138	0.001 020
56	2239.090 529	0.004 358	2245.071 714	0.000 021
58	2238.975 317	0.004 382	2245.166 570	-0.000 903
60	2238.859 302	0.004 354	2245.260 429	-0.002 007
62	2238.742 290	0.004 101	2245.353 679	-0.002 884
64	2238.624 308	0.003 670	2245.446 042	-0.003 794
66	2238.505 468	0.003 186	2245.537 048	-0.005 193
68	2238.385 964	0.002 858	2245.628 276	-0.005 493
70	2238.265 877	0.002 774	2245.718 230	-0.006 181
72	2245.807 796	-0.006 368		
74	2238.022 492	0.001 898	2245.896 365	-0.006 663
76	2237.899 720	0.001 632	2245.984 187	-0.006 819
78	2237.776 615	0.001 862	2246.071 593	-0.006 513
80	2237.652 513	0.001 916	2246.158 112	-0.006 227
82	2237.527 663	0.002 030	2246.245 214	-0.004 505
84	2237.402 453	0.002 577	2246.245 214*	-0.089 049
86	2237.276 662	0.003 315	2246.410 664	-0.007 329
88	2237.150 898	0.004 831	2246.497 018	-0.003 915
90			2246.577 528	-0.005 581
92	2236.890 785	0.001 424	2246.660 281	-0.004 271
94	2236.764 966	0.004 972	2246.742 037	-0.003 255
96	2236.632 417	0.002 422	2246.822 575	-0.002 787
98	2236.502 610	0.003 214	2246.903 417	-0.001 380
100	2236.371 778	0.003 542	2246.983 456	-0.000 175
102	2236.239 533	0.002 985	2247.062 609	0.000 711
104	2236.108 120	0.003 750	2247.141 401	0.001 769
106	2235.975 017	0.003 282	2247.218 643	0.001 778
108	2235.841 914	0.003 235	2247.296 051	0.002 425
110	2235.708 119	0.002 889	2247.372 684	0.002 744
112	2235.572 828	0.001 412	2247.449 316	0.003 488
114	2235.437 814	0.000 554	2247.524 204	0.002 900
116	2235.301 775	-0.001 001		
118	2235.165 515	-0.002 459	2247.672 650	0.001 609
120	2235.028 535	-0.004 319	2247.746 984	0.001 694
122	2234.889 339	-0.008 066	2247.820 847	0.001 751
124	2234.752 192	-0.009 414	2247.894 876	0.002 452
126			2247.966 662	0.001 442
128			2248.045 316	0.007 904
130			2248.101 980	-0.006 931
132			2248.175 040	-0.004 563
134			2248.246 272	-0.003 079
136			2248.312 685	-0.005 304
138			2248.395 050	0.009 728
140			2248.452 324	0.001 201
142			2248.514 998	-0.000 129

Tabelle F.5 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge (ν_5) – (GS) von OC₅O, entnommen dem Spektrum das mit OC₅O in der 3 m Zelle erhalten wurde.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
2				
4				
6			2065.929 661	0.000 834
8	2065.131 299	0.000 229	2066.033 233	0.000 054
10	2065.022 734	0.000 043	2066.137 416	0.000 358
12	2064.913 580	-0.000 261	2066.240 192	-0.000 271
14	2064.803 970	-0.000 551	2066.343 606	0.000 210
16	2064.694 006	-0.000 725	2066.445 926	0.000 070
18	2064.584 451	-0.000 023	2066.548 488	0.000 642
20	2064.473 920	0.000 169	2066.649 596	0.000 230
22	2064.362 772	0.000 209	2066.750 317	-0.000 099
24	2064.251 015	0.000 103	2066.850 940	-0.000 059
26	2064.139 058	0.000 259	2066.951 017	-0.000 098
28	2064.025 584	-0.000 642	2067.050 761	-0.000 004
30	2063.913 155	-0.000 041	2067.150 228	0.000 276
32	2063.799 473	-0.000 236	2067.248 525	-0.000 150
34	2063.685 757	-0.000 012	2067.346 136	-0.000 801
36	2063.571 293	-0.000 082	2067.444 461	-0.000 278
38	2063.456 566	0.000 034	2067.541 740	-0.000 342
40	2063.341 548	0.000 309	2067.638 563	-0.000 404
42	2063.225 816	0.000 316	2067.735 267	-0.000 129
44	2063.109 414	0.000 099	2067.830 525	-0.000 844
46	2062.992 879	0.000 192	2067.927 084	0.000 197
48	2062.875 493	-0.000 123	2068.022 085	0.000 134
50	2062.758 108	0.000 003	2068.117 308	0.000 746
52	2062.640 175	0.000 022	2068.210 641	-0.000 079
54	2062.521 688	-0.000 074		
56	2062.403 208	0.000 275	2068.397 556	-0.000 120
58	2062.283 509	-0.000 157	2068.490 196	-0.000 278
60	2062.164 005	0.000 044	2068.583 224	0.000 407
62	2062.041 987*	-0.001 830	2068.675 047	0.000 342
64				
66	2061.799 772*	-0.002 439	2068.857 060	-0.000 045
68	2061.677 498*	-0.003 249	2068.948 177	0.000 564
70	2061.555 487*	-0.003 351	2069.038 255	0.000 599
72	2061.432 631*	-0.003 853	2069.128 306	0.001 076
74	2061.310 551*	-0.003 128	2069.215 380	-0.000 950
76	2061.184 067*	-0.006 355	2069.304 537	-0.000 416
78	2061.060 789*	-0.005 918	2069.392 636	-0.000 455
80	2060.936 472*	-0.006 057	2069.480 838	0.000 099
82	2060.811 311*	-0.006 571	2069.567 683	-0.000 207
84	2060.685 859*	-0.006 901		
86	2060.559 610*	-0.007 546	2069.740 605	-0.000 060
88	2060.433 126*	-0.007 934	2069.825 636	-0.000 636
90	2060.306 068*	-0.008 395	2069.910 847	-0.000 495
92	2060.178 968*	-0.008 388	2069.996 093	0.000 227
94	2060.051 307*	-0.008 420	2070.080 224	0.000 395
96			2070.163 634	0.000 415
98	2059.793 534*	-0.009 316	2070.247 108*	0.001 090

Fortsetzung Tabelle F.5

100	2059.664 260*	-0.009 314	2070.329 868*	0.001 658
102			2070.412 787*	0.003 008
104			2070.493 920*	0.003 217
106			2070.575 392*	0.004 429
108			2070.656 311*	0.005 775
110			2070.736 841*	0.007 443
112			2070.816 749*	0.009 226

Anhang F

EXPERIMENTELLE DATEN ZU KAPITEL 7

Alle experimentellen Daten zu Kapitel 7, den spektroskopischen Untersuchungen an OC₅O zwischen 2 000 und 2 500 cm⁻¹, sind auf der beigefügten *Compact Disc* unter C5O2.a.zip abgespeichert. Dieses File wurde ebenfalls mit dem Programm WinZIP 5.6 für Windows/NT erstellt. Die verschiedenen Dateien sind in den Verzeichnissen FTIR/Zelle/C5O2/ BG (Hintergrundspektren), Meas (Meßblöcke), Calib (Kalibration), Doc (Datendokumentation), Peakl (Peaklisten) und TFILE (Transmissionsfiles) abgespeichert. Die aufgenommenen FTIR-Spektren im OPUS-Format befinden sich in dem Verzeichnis FTIR/Zelle/C5O2/TFILE bzw. FTIR/Jet/C5O2/TFILE. Die Transmissionspektren der Messungen, die mit der 3 m-Zelle durchgeführt wurden, tragen die Bezeichnung ZTC5O2D1.1 bzw. ZTC5O2D2.1, das der Messung an dem OC₅O-Molekularstrahl die Bezeichnung ZTJETWZ1.1. Zusätzlich befindet sich in dem Verzeichnis FTIR/Zelle/C5O2 ein Transmissionsfile mit der Bezeichnung ZTC5O2D1D2.1, das durch Verwendung des Spektrums ZTC5O2D2.1 als Background erhalten wurde. In der Tabelle F.1 sind die Dateien der einzelnen Meßserien an OC₅O aufgeführt. In der Tabelle F.2 sind die Transmissionsfiles und Angaben über die Kalibration zusammengestellt.

Im Verzeichnis Dissertation/C5O2 befinden sich die für jeden Zustand erstellten Eingabefiles zur Bestimmung der spektroskopischen Konstanten. Diese wurden mit dem Programm linc96 berechnet. Es handelt sich um die Files v4v5jetrt.lin und v4v5rt.lin. Die dazugehörigen Ausgabefiles tragen die Endung lot.

Sämtliche experimentellen Übergangswellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ sind in den nun folgenden Tabellen zusammengestellt, wobei immer auch deren Abweichungen von den berechneten Übergangswellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{obs}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}}$) angegeben sind, wie sie sich aus den mit linc96 bestimmten spektroskopischen Konstanten der Tabelle 7.5 ergeben. Ein (J) kennzeichnet eine Linienposition, die dem Spektrum des OC₅O-Molekularstrahls entnommen wurde. Ein Asterix hinter einer Abweichung deutet an, daß der betreffende Übergang bei der Anpassung der Konstanten nicht berücksichtigt wurde.

Tabelle F.1 Die verschiedenen Meßblöcke der FTIR-Messungen an OC₅O.

Substanz	Meßbereich /cm ⁻¹	Scans pro Block	Zahl der Blöcke	Auflösung /cm ⁻¹	<i>P</i> /mbar	Dateiname	Messung
C5O2+Ar	1 859 – 2 759	4	6	0.008	110	JETW1.2-7	Jet
C5O2+Ar	1 859 – 2 759	4	1	0.008	150	JETZ1.5	Jet
C5O2+Ar	1 859 – 2 759	4	1	0.008	150	JETZ1.10	Jet
C5O2+Ar	1 859 – 2 759	8	2	0.008	150	JETZ1.11-12	Jet
C5O2+Ar	1 859 – 2 759	4	3	0.008	150	JETZ1.13-15	Jet
C5O2	1 859 – 2 759	10	10	0.002 1	0.18	C5O2D1.1-10	Zelle
C5O2	1 859 – 2 759	10	10	0.002 1	0.18	C5O2D1.11-20	Zelle

Tabelle F.2 Zusammenstellung der verschiedenen Transmissionsfiles von OC₅O.

Messung	Meßbereich /cm ⁻¹	Scans	Single-Beam- Spektren	Transmissions- file	Kalib.	Kalib.- messung	BG- File
C5O2- Jet	1 950 – 2 750	60	JETW1.2-7 JETZ1.5 JETZ1.10-15	ZTJETWZ1.1	CO (extern)	ZTJETV11.1	JETWB.1
C5O2- Zelle	1 950 – 2 750	100	C5O2D1.1-10	ZTC5O2D1.1	CO (extern)	ZTC5O2E1.1	C5O2AB.1
C5O2- Zelle	1 950 – 2 750	100	C5O2D1.1-20	ZTC5O2D2.1	CO (extern)	ZTC5O2E1.1	C5O2AB.1

Tabelle F.3 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_4) - (GS)$, entnommen dem Spektrum des OC₅O-Molekularstrahls .

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0			2242.180 863	-0.001 169
2	2242.022 004	-0.000 476	2242.288 237	0.000 172
4	2241.915 544	-0.000 233	2242.395 002	0.000 960
6	2241.809 166	0.000 147	2242.501 047	0.000 770
8	2241.702 900	0.000 379	2242.608 006	0.000 890
10	2241.596 911	0.000 282	2242.715 242	0.000 401
12	2241.491 281	-0.000 344	2242.822 893	-0.000 675
14	2241.386 289	-0.001 336	2242.932 095	-0.001 071
16	2241.282 820	-0.001 681	2243.044 509	0.001 286
18	2241.183 948	0.002 108	2243.153 379	0.000 289
20	2241.093 025*	0.014 030	2243.261 750	-0.000 296
22			2243.368 903	-0.000 708
24			2243.476 388	0.000 306
26			2243.583 319	0.000 000
28			2243.691 275*	-0.004 579
30			2243.799 424*	-0.022 957
32			2243.854 122*	-0.123 578
34			2243.909 014*	-0.276 167
36			2244.018 105*	-0.461 738

Tabelle F.4 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge $(\nu_4) - (GS)$, entnommen dem Spektrum das mit OC₅O in der 3 m Zelle erhalten wurde.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0			2242.180 863(J)	-0.002 858
2	2242.022 004(J)	-0.002 413	2242.288 237(J)	-0.001 646
4	2241.915 544(J)	-0.002 630	2242.395 002(J)	-0.001 005
6	2241.809 166(J)	-0.002 730	2242.501 047(J)	-0.001 039
8	2241.702 900(J)	-0.002 677	2242.608 006(J)	-0.000 104
10	2241.596 911(J)	-0.002 298	2242.715 242(J)	0.001 176
12	2241.491 281(J)	-0.001 498	2242.822 893(J)	0.002 955
14	2241.386 289(J)	0.000 014	2242.932 095(J)	0.006 387
16	2241.282 820(J)	0.003 142	2243.044 509*(J)	0.013 154
18	2241.183 948*(J)	0.010 978	2243.153 379*(J)	0.016 523
20			2243.261 750*(J)	0.019 564
22			2243.368 903*(J)	0.021 586
24			2243.476 388*(J)	0.024 169
26			2243.583 319*(J)	0.026 456
28			2243.691 275*(J)	0.030 061
30			2243.799 424*(J)	0.034 185
32			2243.854 122*(J)	-0.014 781
34			2243.909 014*(J)	-0.063 157
36			2244.018 105*(J)	-0.056 902
38				
40	2239.960 960*	-0.023 313	2244.277 140	-0.002 093
42	2239.859 485*	-0.014 548	2244.381 800	0.001 250
44	2239.755 212*	-0.008 070	2244.481 918	0.000 629
46	2239.649 639*	-0.002 346	2244.583 338	0.001 923
48	2239.541 267*	0.001 159	2244.683 262	0.002 369

Fortsetzung Tabelle F.4

50	2239.428 908*	0.001 289	2244.781 746	0.002 056
52	2239.317 324*	0.002 838	2244.879 288	0.001 513
54	2239.204 411	0.003 732	2244.976 138	0.001 020
56	2239.090 529	0.004 358	2245.071 714	0.000 021
58	2238.975 317	0.004 382	2245.166 570	-0.000 903
60	2238.859 302	0.004 354	2245.260 429	-0.002 007
62	2238.742 290	0.004 101	2245.353 679	-0.002 884
64	2238.624 308	0.003 670	2245.446 042	-0.003 794
66	2238.505 468	0.003 186	2245.537 048	-0.005 193
68	2238.385 964	0.002 858	2245.628 276	-0.005 493
70	2238.265 877	0.002 774	2245.718 230	-0.006 181
72	2245.807 796	-0.006 368		
74	2238.022 492	0.001 898	2245.896 365	-0.006 663
76	2237.899 720	0.001 632	2245.984 187	-0.006 819
78	2237.776 615	0.001 862	2246.071 593	-0.006 513
80	2237.652 513	0.001 916	2246.158 112	-0.006 227
82	2237.527 663	0.002 030	2246.245 214	-0.004 505
84	2237.402 453	0.002 577	2246.245 214*	-0.089 049
86	2237.276 662	0.003 315	2246.410 664	-0.007 329
88	2237.150 898	0.004 831	2246.497 018	-0.003 915
90			2246.577 528	-0.005 581
92	2236.890 785	0.001 424	2246.660 281	-0.004 271
94	2236.764 966	0.004 972	2246.742 037	-0.003 255
96	2236.632 417	0.002 422	2246.822 575	-0.002 787
98	2236.502 610	0.003 214	2246.903 417	-0.001 380
100	2236.371 778	0.003 542	2246.983 456	-0.000 175
102	2236.239 533	0.002 985	2247.062 609	0.000 711
104	2236.108 120	0.003 750	2247.141 401	0.001 769
106	2235.975 017	0.003 282	2247.218 643	0.001 778
108	2235.841 914	0.003 235	2247.296 051	0.002 425
110	2235.708 119	0.002 889	2247.372 684	0.002 744
112	2235.572 828	0.001 412	2247.449 316	0.003 488
114	2235.437 814	0.000 554	2247.524 204	0.002 900
116	2235.301 775	-0.001 001		
118	2235.165 515	-0.002 459	2247.672 650	0.001 609
120	2235.028 535	-0.004 319	2247.746 984	0.001 694
122	2234.889 339	-0.008 066	2247.820 847	0.001 751
124	2234.752 192	-0.009 414	2247.894 876	0.002 452
126			2247.966 662	0.001 442
128			2248.045 316	0.007 904
130			2248.101 980	-0.006 931
132			2248.175 040	-0.004 563
134			2248.246 272	-0.003 079
136			2248.312 685	-0.005 304
138			2248.395 050	0.009 728
140			2248.452 324	0.001 201
142			2248.514 998	-0.000 129

Tabelle F.5 Zugeordnete Rotations-Vibrations-Übergänge (ν_5) – (GS) von OC₅O, entnommen dem Spektrum das mit OC₅O in der 3 m Zelle erhalten wurde.

J''	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	P-Zweig	$\tilde{\nu}_{obs}/\text{cm}^{-1}$	R-Zweig
		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$		$(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})/\text{cm}^{-1}$
0				
2				
4				
6			2065.929 661	0.000 834
8	2065.131 299	0.000 229	2066.033 233	0.000 054
10	2065.022 734	0.000 043	2066.137 416	0.000 358
12	2064.913 580	-0.000 261	2066.240 192	-0.000 271
14	2064.803 970	-0.000 551	2066.343 606	0.000 210
16	2064.694 006	-0.000 725	2066.445 926	0.000 070
18	2064.584 451	-0.000 023	2066.548 488	0.000 642
20	2064.473 920	0.000 169	2066.649 596	0.000 230
22	2064.362 772	0.000 209	2066.750 317	-0.000 099
24	2064.251 015	0.000 103	2066.850 940	-0.000 059
26	2064.139 058	0.000 259	2066.951 017	-0.000 098
28	2064.025 584	-0.000 642	2067.050 761	-0.000 004
30	2063.913 155	-0.000 041	2067.150 228	0.000 276
32	2063.799 473	-0.000 236	2067.248 525	-0.000 150
34	2063.685 757	-0.000 012	2067.346 136	-0.000 801
36	2063.571 293	-0.000 082	2067.444 461	-0.000 278
38	2063.456 566	0.000 034	2067.541 740	-0.000 342
40	2063.341 548	0.000 309	2067.638 563	-0.000 404
42	2063.225 816	0.000 316	2067.735 267	-0.000 129
44	2063.109 414	0.000 099	2067.830 525	-0.000 844
46	2062.992 879	0.000 192	2067.927 084	0.000 197
48	2062.875 493	-0.000 123	2068.022 085	0.000 134
50	2062.758 108	0.000 003	2068.117 308	0.000 746
52	2062.640 175	0.000 022	2068.210 641	-0.000 079
54	2062.521 688	-0.000 074		
56	2062.403 208	0.000 275	2068.397 556	-0.000 120
58	2062.283 509	-0.000 157	2068.490 196	-0.000 278
60	2062.164 005	0.000 044	2068.583 224	0.000 407
62	2062.041 987*	-0.001 830	2068.675 047	0.000 342
64				
66	2061.799 772*	-0.002 439	2068.857 060	-0.000 045
68	2061.677 498*	-0.003 249	2068.948 177	0.000 564
70	2061.555 487*	-0.003 351	2069.038 255	0.000 599
72	2061.432 631*	-0.003 853	2069.128 306	0.001 076
74	2061.310 551*	-0.003 128	2069.215 380	-0.000 950
76	2061.184 067*	-0.006 355	2069.304 537	-0.000 416
78	2061.060 789*	-0.005 918	2069.392 636	-0.000 455
80	2060.936 472*	-0.006 057	2069.480 838	0.000 099
82	2060.811 311*	-0.006 571	2069.567 683	-0.000 207
84	2060.685 859*	-0.006 901		
86	2060.559 610*	-0.007 546	2069.740 605	-0.000 060
88	2060.433 126*	-0.007 934	2069.825 636	-0.000 636
90	2060.306 068*	-0.008 395	2069.910 847	-0.000 495
92	2060.178 968*	-0.008 388	2069.996 093	0.000 227
94	2060.051 307*	-0.008 420	2070.080 224	0.000 395
96			2070.163 634	0.000 415
98	2059.793 534*	-0.009 316	2070.247 108*	0.001 090

Fortsetzung Tabelle F.5

100	2059.664 260*	-0.009 314	2070.329 868*	0.001 658
102			2070.412 787*	0.003 008
104			2070.493 920*	0.003 217
106			2070.575 392*	0.004 429
108			2070.656 311*	0.005 775
110			2070.736 841*	0.007 443
112			2070.816 749*	0.009 226

Anhang G

VERÖFFENTLICHUNGEN

Bislang ist ein großer Teil der vorliegenden Dissertation auf Tagungen dargestellt worden. Veröffentlichungen in Fachzeitschriften werden in den nächsten Monaten folgen. Ein Beschreibung der Gießener Molekularstrahlanlage samt Mehrfachreflexionsoptik wird bald Bestandteil eines Review-Artikels in der Zeitschrift *International Reviews in Physical Chemistry* über die Spektroskopie von Molekularstrahlen sein, an dem unter anderen Prof. Michel Herman vom Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, Université Libre, aus Brüssel arbeitet.

G.1 Tagungsbeiträge

1. R. PETRY, S. KLEE, AND M. WINNEWISSER, **The Detection of very Weak Rotation-Vibration-Transitions of $D^{12}C^{14}N$ and $D^{13}C^{15}N$ by Tunable Diode-Laser Spectroscopy**, *15th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Glasgow, Schottland, 7.–11. September 1997. Poster H32.
2. R. PETRY, S. KLEE, M. LOCK, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **FTIR Jet Spectra of the Unstable Chain Molecules NCCNO and OC_5O Measured with a Multipass System**, *54th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, 14.–18. Juni 1999. Vortrag FB04.
3. R. PETRY, S. KLEE, M. LOCK, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **FTIR Jet Spectroscopy in Combination with a Spherical Mirror Multipass System**, *Fourier Transform Spectroscopy. New Methods and Applications, Meeting of the Optical Society of America*, Santa Barbara, California, 22.–24. Juni 1999. Vortrag FWA3-1.

